Die äussere Reibung der Gase

▼▼▼

Habilitationsschrift

zur Erlangung der Venia legendi der
hohen Philosophischen Fakultät der
Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Dr. **Wolfgang Gaede.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Hof- und Universitätsbuchdruckerei
C. A. Wagner, Freiburg im Breisgau
1910.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0091

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

Vergleich der Knudsenschen Interpolationsformel mit der hydrodynamischen 6

1. Strömung zwischen parallelen, in geringem Abstand befindlichen Platten 9

a) Das Strömungsprisma 9
b) Versuchsanordnung 10
c) Herstellung reiner Gase 13
d) Messung und Berechnung der durchströmenden Gasmengen . . 15
e) Resultate bei Wasserstoff 18
f) Beobachtungen bei Gasgemischen 21
g) Resultate 25

2. Einfluß der Diffusion des Quecksilberdampfes auf die Erzeugung und Messung sehr niederer Drucke 28

a) Versuchsanordnung 29
b) Ausführung der Messungen 30
c) Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten im Vakuum . 34
d) Resultate allgemeiner Art 38

3. Die Messung sehr kleiner Gas- und Dampfdrucke 41

a) Das Spiegelmanometer 41
b) Beobachtungen mit dem Spiegelmanometer 43
c) Die Dampfdruckwage 44
d) Messung des Sättigungsdruckes des Quecksilberdampfes bei Zimmertemperatur mit der Dampfdruckwage 46
e) Steigerung der Empfindlichkeit des Mac Leodschen Manometers 48

4. Messung der äußeren Reibung bei sehr niederen Drucken . 51

5. Durch äußere Reibung verursachte Druckerscheinungen zwischen parallel bewegten Flächen 57

a) Allgemeine Theorie 58
b) Experimentelle Prüfung der allgemeinen Theorie 60
c) Spezielle Theorie 62
d) Experimentelle Prüfung der speziellen Theorie 65

Einleitung.

Nach der kinetischen Gastheorie ist die innere Reibung unabhängig vom Druck. Dieses Gesetz ist innerhalb eines großen Druckintervalles durch zahlreiche Experimente bestätigt. Bei sehr niederen Drucken haben KUNDT und WARBURG[1] nach der Schwingungsmethode bedeutende Abweichungen gefunden und diese auf Gleitung der Gase an der Wand zurückgeführt. Das gleiche Resultat fand WARBURG[2] nach der Strömungsmethode in Röhren. H. EGER[3] glaubt seine nach der Strömungsmethode erhaltenen Beobachtungen auf eine Änderung der inneren Reibung bei niederem Druck zurückführen zu müssen. J. L. HOGG[4] bestätigt mit seinen nach der Schwingungsmethode bei sehr niederen Drucken erhaltenen Resultaten die Beobachtungen von KUNDT und WARBURG. M. KNUDSEN[5] kommt auf theoretischem Wege dazu, für die äußere Reibung einen bestimmten Wert anzugeben und findet seine Theorie durch sorgfältige Beobachtungen bei sehr niederen Drucken bestätigt. Nach der KNUDSENschen Theorie besteht die äußere Reibung darin, daß die Gasmoleküle von der festen Wand in einem Winkel reflektiert werden, der von der Einfallsrichtung unabhängig ist. Die Moleküle dringen in die ultramikroskopisch kleinen Poren der Wand ein und werden innerhalb der Poren so häufig hin und her reflektiert, daß sie ihre ursprüngliche Orientierung verlieren. Die Moleküle verlassen die Fläche in absoluter Unordnung. KNUDSEN berechnet nach dem MAXWELLschen Verteilungssatz, daß die Schwärme von Molekülen sich nach allen Richtungen ausbreiten wie das Licht von

---

[1] KUNDT und WARBURG, Poggendorffs Annalen 155 (1875) S. 337, 525.
[2] E. WARBURG, Annalen der Physik 159 (1876) S. 399.
[3] H. EGER, Annalen der Physik 27 (1908) S. 819.
[4] J. L. HOGG, Philosophical Magazine (1910) S. 376.
[5] M. KNUDSEN, Annalen der Physik 28 (1909) S. 75.

einer glühenden Platte. Wie für die Ausstrahlung glühender Körper gilt auch für die Ausbreitung der Moleküle im Raum das bekannte Cosinusgesetz.

Nach dieser Theorie lassen sich nur die im äußersten Vakuum durch ein Rohr strömenden Gasmengen berechnen. Um die auch bei höheren Drucken durchströmenden Gasmengen angeben zu können, stellt KNUDSEN eine empirische Interpolationsformel auf. Die Konstanten in seiner Formel deutet er durch besondere molekulartheoretische Annahmen.

Vergleich der Knudsenschen Interpolationsformel mit der hydrodynamischen.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Konstanten einer auf molekulartheoretische Annahmen gestützten Interpolationsformel auch eine hydrodynamische Bedeutung haben müssen, versuchte ich eine Interpolationsformel auf hydrodynamischem Wege abzuleiten. Gleitet die der Wand benachbarte Gasschicht mit der Geschwindigkeit u auf der Wand, so bezeichnen wir die auf die Flächeneinheit in der Bewegungsrichtung ausgeübte Kraft durch εu, wobei ε der Koeffizient der äußeren Reibung ist. Diese Kraft muß gleich sein der vom strömenden Gas auf die äußerste Gasschicht übertragenen Kraft $-\eta \frac{du}{dx}$, wenn η der Koeffizient der inneren und x die Koordinate senkrecht zur Wand ist. Führen wir diese Gleichung unter Berücksichtigung des BOYLEschen Gesetzes als Grenzbedingung in die Gleichungen für die POISSEUILLEsche Strömung ein, so erhalten wir:

$$1) \qquad p_0 v_0 = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{\pi R^3}{2L} \int_{p_2}^{p_1} \frac{p}{\varepsilon} dp$$

wenn v_0 das beim Druck p_0 gemessene, durch die Röhre vom Radius R und der Länge L per Sekunde hindurchströmende Volumen ist. p_1 und p_2 sind die an den Enden herrschenden Drucke.

Geben wir mit KNUDSEN der Größe ε den Wert:

$$2) \qquad \varepsilon = \frac{3\sqrt{\pi \rho_1}}{8\sqrt{2}} p = \vartheta p$$

wenn ρ_1 die auf den Druck einer Dyne pro Quadratzentimeter reduzierte, bei der herrschenden Temperatur bestehende Dichte des Gases

in Gramm pro Kubikzentimeter ist, und setzen wir diesen Wert in Gleichung 1 ein, so erhalten wir:

$$3) \qquad G = \frac{p_0 v_0}{p_1 - p_2} = \frac{\pi R^4}{8 L \eta_1} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{4 \sqrt{2 \pi R^3}}{3 \sqrt{\varrho_1 L}} = a \frac{p_1 + p_2}{2} + b$$

wenn G die per Sekunde pro Einheit der Druckdifferenz durch das Rohr strömende Gasmenge ist, und wenn die Größen a und b zur Abkürzung eingeführt werden.

Knudsen gibt die Interpolationsformel:

$$4) \qquad G = \frac{\pi R^4}{8 L \eta_1} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} \frac{4 \sqrt{2 \pi R^3}}{3 \sqrt{\varrho_1 L}}$$

Die Gleichungen 3 und 4 sind nicht identisch, sondern unterscheiden sich durch den Faktor $\frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p}$. Bei sehr kleinen Drucken wird dieser Faktor gleich 1, so daß beide Gleichungen dann denselben Wert geben. Ebenso geben beide Gleichungen bei sehr großen Drucken gleiche Werte.

Nach Gleichung 3 müßte G mit kleiner werdendem Drucke linear abnehmen bis zum Grenzwert b. Nach den Versuchen von Knudsen dagegen nimmt G annähernd linear ab bis zu einem Minimalwert, und steigt dann bei immer kleiner werdenden Drucken bis zum Grenzwert b an, welchen Vorgang Gleichung 4 ausdrückt.

Knudsen erklärt sich das Entstehen des Minimums durch Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander. Er denkt sich die Gasmasse zerlegt in zwei Teile: in N und N_1. Der Partialdruck des Gases N nehme von einem Ende der Röhre zum andern ab, während der Partialdruck des Gases N_1 überall konstant sei.

Er schreibt: „Die vom Druckfall hervorgebrachte Bewegungsgröße wird dann auf die Röhrenwand übertragen, teils direkt dadurch, daß Moleküle des ersteren Gases gegen die Wand stoßen, teils indirekt dadurch, daß Moleküle des ersteren Gases gegen Moleküle des letzteren Gases stoßen und diese dann wieder die empfangene Bewegungsgröße auf die Röhrenwand übertragen. Man kann also annehmen, daß die Gegenwart des letzteren Gases so wirken wird, als ob die Wandfläche der Strömungsröhre vergrößert worden wäre, was zur Folge hat, daß eine kleinere Menge des ersteren Gases in der Zeiteinheit durchschlüpft.“

Nach der hydrodynamischen Betrachtungsweise ist es nicht möglich, hiermit das Minimum zu erklären. Nach derselben sind

alle Faktoren, welche sich auf die Zusammenstöße der Moleküle innerhalb des strömenden Gases beziehen, in dem Glied a enthalten. Wenn sich nun auch a bei kleiner werdendem Druck etwas ändern sollte, indem es größer oder kleiner wird, so ist es doch nicht möglich, hieraus ein Minimum zu konstruieren.

Die Erklärungsweise KNUDSENS erinnert sehr an den Diffusionswiderstand. Tatsächlich können wir uns das Auftreten des Minimums von G hydrodynamisch erklären, wenn wir uns unter dem Gas N_1 Wasserdampf vorstellen. Wasserdämpfe waren unter allen Umständen, auch bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, in seiner Apparatur vorhanden. Durch den Diffusionswiderstand im Wasserdampf wird die Bewegung des Gases verzögert. Setzen wir wie üblich den Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional dem Totaldruck der vorhandenen Gase, so wird der Diffusionswiderstand bei kleineren Gasdrucken kleiner. Mit sinkendem Drucke wächst infolgedessen G. Das Entstehen des Minimums wäre damit erklärt.

Um diesen Einfluß der Wasserdämpfe zu prüfen, wiederholte ich die Versuche von KNUDSEN, indem ich das eine Mal die Apparatur mit großer Sorgfalt durch Erhitzen trocknete, das andere Mal ohne Gegenwart von Trockenmitteln den Versuch mit dem feuchten Gas wiederholte. Im zweiten Fall erhielt ich ein viel stärkeres Minimum wie im ersten Fall.

Als einwandfreier Beweis schien mir indessen dieser Versuch doch nicht gelten zu dürfen, wenn man bedenkt, daß SCHEEL und HEUSE[1] gezeigt haben, daß die Gegenwart von Wasserdämpfen die Messungen mit dem Mac Leod sehr fehlerhaft beeinflussen[2]. Es schien mir deshalb vorteilhaft, die Versuche in der Weise anzuordnen, daß das Minimum bei so hohen Drucken auftritt, daß der durch die noch vorhandenen Wasserdämpfe verursachte Diffusionswiderstand mit Sicherheit vernachlässigt werden kann, d. h. die Strömung in sehr engen Gefäßen zu untersuchen. Da ferner nach KNUDSEN der Minimalwert stets um 5 % kleiner ist als der Endwert b, so muß auf diese Weise eine sichere Bestimmung des Endwertes in einem großen Druckintervall möglich werden.

---

[1] SCHEEL und HEUSE, Verhandlungen der deutschen Physikalischen Gesellschaft 11 (1909) S. 1.

[2] Außerdem sei darauf hingewiesen, daß es nach den Untersuchungen in Kapitel 2 nicht statthaft ist, den Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional dem Totaldruck zu setzen.

1. Strömung zwischen parallelen, in geringem Abstand befindlichen Platten.

a) Das Strömungsprisma.

Die Verwendung sehr enger Röhren hat den Übelstand, daß die Durchströmungszeiten praktisch zu groß werden. Die engsten von KNUDSEN verwendeten Röhren hatten einen Durchmesser von *0,06* mm und waren in größerer Anzahl zu einem Bündel vereinigt und parallel geschaltet.

Um bei noch engeren Dimensionen experimentell brauchbare Strömungszeiten zu erhalten, ließ ich das Gas zwischen parallelen Glasplatten fließen. Leiten wir für diesen Fall die hydrodynamische Gleichung unter Berücksichtigung der äußeren Reibung in ähnlicher Weise ab wie oben bei Röhren, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$5) \qquad G = \frac{p_0 v_0}{p_1 - p_2} = \frac{h^3 b}{12 L \eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{h^2 b}{2 L (p_1 - p_2)} \int_{p_2}^{p_1} \frac{p}{\varepsilon} dp = a' p + b'$$

h bedeutet hierin den Abstand der Platten, b die Breite und L die Länge des Kanals in der Strömungsrichtung, p den Mittelwert der Drucke. a' und b' sind zur Abkürzung eingeführt.

Ist h sehr klein, so ist es leicht, durch Vergrößerung von b dem Querschnitt hb solche Werte zu geben, daß die Strömungszeit nicht zu groß wird.

Der Strömungsapparat ist in Fig. 1 skizziert. A und B sind zwei Glasprismen von rechteckigem Querschnitt. Aus dem Glasstück A sind die Stellen K, M und N ausgeschliffen, so daß zwei Brücken C und D der Spiegelglasfläche übrig bleiben, welche durch den Kanal K getrennt sind.

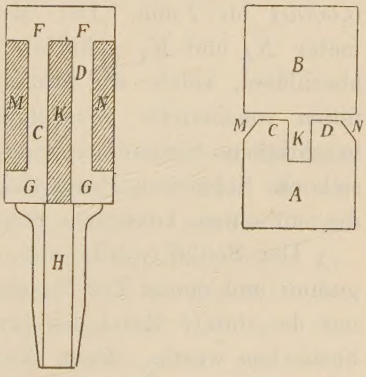

Fig. 1.

Die Glasstücke A und B wurden mittels zweier Messingrahmen aufeinander gepreßt, während bei F und G dünne Aluminiumblättchen die beiden Glasstücke in einem bestimmten Abstand hielten. Das mit einem konischen Schliff versehene Röhrchen H wurde an die Glasstücke so angekittet, daß das durch das Röhr-

chen einströmende Gas in den Kanal K eintrat und von hier aus die je *17* mm breiten Schlitze C und D auf einer Länge von je *1,2* mm durchströmte. Es war somit $b = 3{,}4$ cm und $L = 0{,}12$ cm.

Der Abstand h der beiden Glasplatten wurde nach der Interferenzmethode bestimmt. Die Ordnungszahl der bei C und D auftretenden Interferenzstreifen wurde gemessen, indem an der beweglichen Kamera eines Spektrographen die Kassette durch einen Spalt ersetzt wurde, welcher gestattete, aus dem kontinuierlichen Spektrum ein beliebiges homogenes Strahlenbündel herauszugreifen und damit das Strömungsprisma Fig. 1 zu beleuchten. Aus der Verschiebung der Interferenzstreifen bei stetiger Veränderung der Wellenlänge um einen bekannten Betrag wurde die Ordnungszahl bestimmt. Der Abstand der Platten wurde im Mittel zu *0,004* mm bestimmt. Es zeigte sich, daß bei diesen geringen Abständen die Ausmessung nicht so genau ausgeführt werden konnte, wie es eine exakte Bestimmung der Reibungskonstanten verlangt. Da es im vorliegenden Fall vielmehr darauf ankam, die Strömung bei möglichst geringem Plattenabstand zu untersuchen, als absolute Werte zu erhalten, wurde zu Gunsten einer sehr gut definierten Bestimmung der relativen Werte auf eine Berechnung der Absolutwerte verzichtet.

b) Versuchsanordnung.

In Fig. 2 ist die übrige Versuchsanordnung skizziert. G_1 und G_2 sind Mac Leodsche Manometer mit dem Meßbereich von *0,00001* bis *1* mm. Der Meßbereich der Mac Leodschen Manometer K_1 und K_2 geht bis *5* cm. $A\,B\,C\,D$ sind vier Barometerabschlüsse, welche die Manometer mit den damit verbundenen Gefäßen voneinander abzuschließen gestatten. S ist das in Fig. 1 beschriebene Strömungsprisma. Über dem Strömungsprisma befindet sich ein Schälchen P mit Phosphorpentoxyd. Das Ganze ist durch die mit einem konischen Schliff versehene Glocke H überdeckt.

Der Schliff wurde mit einem aus einem Teil reinsten Paragummi und einem Teil Vaseline bestehenden Fett[1] gedichtet, indem nur der untere Rand des Innenkonus mit einem dicken Fettwulst bestrichen wurde. Beim Aufsetzen von H befand sich dann eine gut dichtende Fettwulst am Schliffrand R, während zwischen den Schlifflächen das Fett nur etwa bis in die Mitte des Schliffes vordrang. Dadurch wird erreicht, daß trotz der Größe des Schliffes

[1] Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 24.

eine gute Dichtung vorhanden ist und fast keine Fettdämpfe in das Vakuum dringen können, weil die Reibung für die Fettdämpfe zwischen den oberen, nicht mit Fett bedeckten Schliffflächen sehr groß ist. Die Dichtung war ausreichend für ein Vakuum von *0,00001* mm.

Zum Evakuieren habe ich das von mir konstruierte Pumpenaggregat[1] bei *S* angeschmolzen.

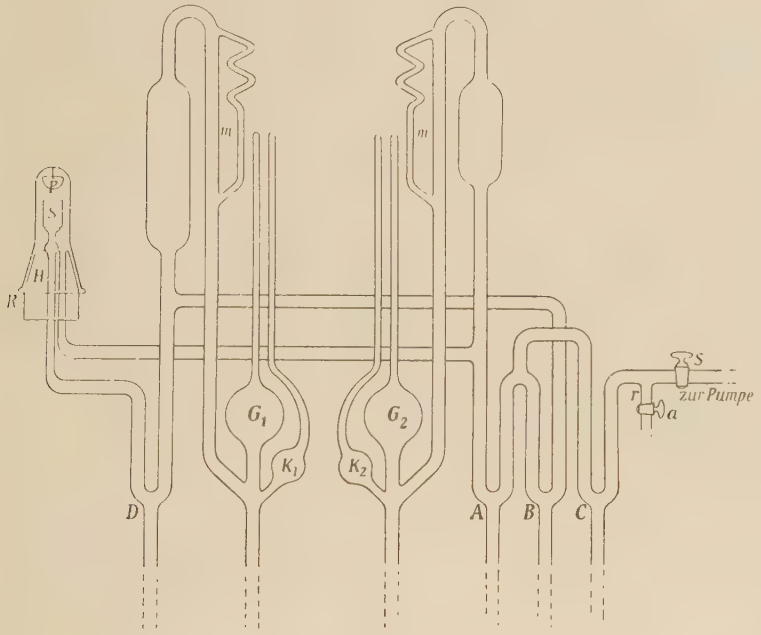

Fig. 2.

Die Kapillaren der Kompressionsmanometer waren *30* cm lang und hatten *1* mm lichte Weite. Die Kapillaren wurden mittels eines Quecksilberfadens kalibriert. Das Quecksilber wurde in dem Steigrohr, das die gleiche Weite hatte wie die Kapillare, bis *m* gehoben. Dann wurde an einer in Millimeter geteilten Glasskala der Abstand *L* zwischen der Quecksilberkuppe in der Kapillare des Manometers und dem geschlossenen Ende der Kapillare gemessen. Die Marke *m* ist so eingestellt, daß sie gleiche Höhe wie das Ende der Kapillare hat. Bezeichnen wir das Volumen von *1* mm

[1] W. Gaede, Physikalische Zeitschrift, 6. Jahrg. (1905) S. 780. G. Meyer, Physikalische Zeitschrift, 9. Jahrg. (1908) S. 780.

der Kapillare mit a, das Volumen von Kugel + Kapillare mit b, den zu messenden Druck mit p und den Höhenunterschied zwischen den Quecksilberkuppen bei m und in der Kapillare mit L, so hat das in der Kapillare abgeschlossene Gas das Volumen aL und steht unter dem Druck $(L + p)$. Es gilt somit die Gleichung:

$$6) \qquad p = \frac{L^2}{\frac{b}{a} - L}$$

Bei der Messung sehr kleiner Drucke kann L gegenüber b/a vernachlässigt werden. Gibt man außerdem der Größe b/a z. B. den Wert 10^5, wie bei den Manometern G_1 und G_2, so ist die Rechnung besonders einfach[1].

Beim Arbeiten mit Kompressionsmanometern wird häufig über die Störung geklagt, daß beim Anheben des beweglichen Gefäßes das Quecksilber Luftblasen in das Vakuum mitreißt. Man hat zum Schutz dagegen sogenannte Luftfallen empfohlen. Ich habe hier keine Luftfallen verwendet und trotzdem sehr genaue Resultate erhalten. Ich verhinderte das Eindringen der Luft in der Weise, daß erstens die Ansatzstellen des Schlauches so tief waren, daß der hydrostatische Druck im Quecksilber überall größer war als außerhalb des Schlauches. Ferner achtete ich darauf, daß die Öffnungen an den Ansatzstellen der Schläuche nicht zu eng waren, damit der ausfließende Quecksilberstrahl am Schlauch nicht wesentlich verschiedene Querschnitte trifft und nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe Luft durch die Undichtigkeit des Schlauches ansaugt. Schließlich berücksichtigte ich, daß beim Einfüllen des Quecksilbers in das bewegliche Gefäß immer einige Luftblasen an der Wand des Schlauches hängen bleiben, welche bei der Bewegung

[1] Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß man nach diesem Prinzip sehr bequem zu handhabende Manometer mit direkt abzulesendem Druck erhält, indem man die Skala nicht in Millimeter, sondern quadratisch einteilt und die abgelesenen Drucke direkt auf der Skala vermerkt. Ist außerdem noch das bewegliche Quecksilbergefäß evakuiert, so wird das Instrument klein und handlich und man ist von den Schwankungen des Barometerdruckes unabhängig. Hängt man die bewegliche Kugel in einer bestimmten, einmal fixierten Höhe ein, so steigt das Quecksilber im Steigrohr wegen des großen Unterschiedes der Oberflächen im Steigrohr und in dem beweglichen Gefäß immer bis zu einer solchen Höhe, daß auch bei größeren Drucken die quadratische Teilung richtige Resultate gibt. Bei den Messungen in dem zweiten und fünften Kapitel dieser Abhandlung habe ich dieses Instrument mit Vorteil verwendet. Dies Instrument war von der Firma E. Leybolds Nachfolger in Köln hergestellt, welche die Fabrikation desselben übernommen hat.

des Quecksilbers allmählich mitgerissen und in das Vakuum gespült werden. Ich vermied diese Fehlerquelle dadurch, daß ich, als das Quecksilber zum Teil eingefüllt war, sowohl das Meß- wie das Hebegefäß evakuierte und den Schlauch so legte, daß der hydrostatische Druck des darin befindlichen Quecksilbers möglichst klein war und somit das Volumen der zwischen Quecksilber und Schlauch befindlichen Luftblasen möglichst groß wird. Dann erzeugte ich durch ein rasches Heben und Senken des Hebegefäßes ein energisches Strömen des Quecksilbers im Schlauch, wodurch die Luftbläschen sofort herausgespült wurden. Läßt man dann möglichst rasch wieder Luft in das Hebegefäß ein, damit durch die Undichtigkeiten am Schlauch nicht zu viel Luft nachdringt, so treten nach diesem Verfahren, wie ich bei meinen Messungen konstatieren konnte, keine Störungen mehr durch Aufsteigen von Quecksilberblasen ein[1].

Scheel und Heuse[2] haben gezeigt, daß bei Messungen mit dem Kompressionsmanometer Fehler leicht dadurch entstehen können, daß die feuchte Oberfläche der Glaswände einen Teil der komprimierten Gase absorbiert. Wird auf äußerste Trockenheit geachtet, so zeigen die Beobachtungen im höchsten Vakuum keine Abweichungen vom Boyleschen Gesetz. Um diesen Bedingungen möglichst vollkommen zu entsprechen, waren die Manometerkugeln frei in einem Bunsenstatif befestigt und wurden vor der Füllung mit dem zu untersuchenden Gas hoch evakuiert und mit der Gebläseflamme etwa eine Stunde lang erhitzt, um die am Gas haftende Wasserhaut zu entfernen.

c) Herstellung reiner Gase.

Sauerstoff und Wasserstoff sollte man theoretisch am besten durch elektrolytische Zersetzung des Wassers bekommen. Die Er-

[1] Bei dem oben erwähnten abgekürzten Manometer mit direkter Ablesung hatte ich, um das Eindringen von Luft durch die unvermeidlichen Undichtigkeiten des Schlauches zu verhindern, den Quecksilberschlauch mit einem zweiten Schlauch umgeben, wie man in Fig. 5 an dem Manometer *M* erkennt, und den Zwischenraum zwischen beiden Schläuchen mit einem an der Rückseite des Manometers befestigten, auf einige Zentimeter evakuierten Rezipienten in dauernde Verbindung gesetzt. Durch diesen Kunstgriff war erreicht, daß der hydrostatische Druck innerhalb des Schlauches im Quecksilber stets größer war als außerhalb und somit keine Luft eindringen konnte.

[2] Scheel und Heuse, Verhandlungen der deutschen Physikalischen Gesellschaft 11 (1909) S. 1.

fahrung lehrt aber, daß dem entwickelten Wasserstoff stets etwas Sauerstoff und umgekehrt dem Sauerstoff stets etwas Wasserstoff beigemischt ist[1]. Die Ursache ist darin zu suchen, daß die Flüssigkeit mit dem an dem einen Pol aufgenommenen Gas nach dem andern Pol wandert und dasselbe dort abgibt, resp. daß das Gas durch die Flüssigkeit diffundiert.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß man bezüglich Reinheit der Gase muß jede beliebige obere Grenze erzielen können, sobald man nur im stande ist, die Verschleppung der Gase bei der Elektrolyse beliebig herabzudrücken, konstruierte ich den elektrolytischen Apparat Fig. 3.

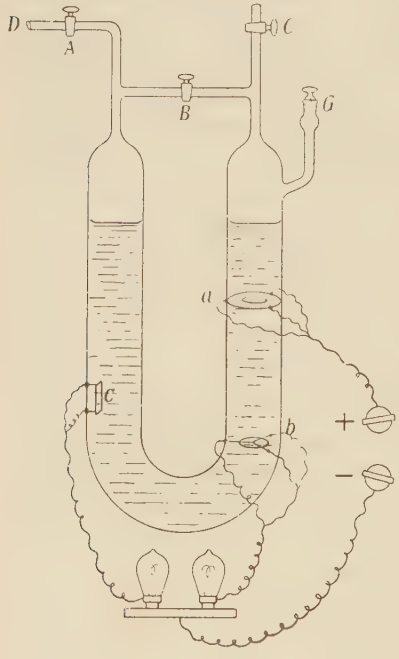

Fig. 3.

Das meines Wissens neue Prinzip der Vorrichtung besteht darin, daß zwischen den eigentlichen Elektroden *a* und *c* in den Flüssigkeitsweg eine oder eine Anzahl „Spülelektroden“ *b* eingeschaltet sind.

Die Elektroden werden in der Weise verbunden, daß *a* direkt z. B. mit dem positiven Pol der Lichtleitung verbunden wird. *b* und *c* sind durch Glühlampenwiderstände mit dem negativen Pol verbunden. Die Spannung zwischen *c* und *a* sei klein im Vergleich zur Klemmenspannung der Lampen. Ferner sei das Spannungsgefälle im Elektrolyten im Bereich der Elektrode *b* klein im Vergleich zur Zersetzungsspannung. Dann entwickelt sich sowohl an der Elektrode *b* wie an *c* Wasserstoff. Die Elektrode *b* besteht aus einem dünnen Drahtring mit drei durch das Glas führenden Drähten aus Platin. Die sehr feinen von *b* aufsteigenden Wasserstoffbläschen waschen aus dem Elektrolyten den von *a* abwärts diffundierten Sauerstoff heraus. Die obersten Bläschen bei *a* entfernen die groben Mengen Sauerstoff, die untersten Bläschen bei

[1] Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen (1905).

b entfernen den Rest. Die Vorrichtung arbeitet somit nach dem bekannten Gegenstromprinzip und arbeitet um so vollständiger, je größer der Weg zwischen a und b ist. Das Diffundieren des Sauerstoffes von a nach c ist dadurch verhindert. Bei dem ersten Apparat hatte ich an der untersten Stelle des U-Rohres noch eine zweite Spülelektrode und darüber ein besonderes Fangrohr für das aufsteigende Gas angebracht. Dieselbe hatte sich indessen in der Folge als überflüssig erwiesen. G ist ein Ansatz mit Stöpsel zur Einfüllung des Elektrolyten (Schwefelsäure resp. Kalilauge zur Vermeidung von Ozon). Das entwickelte Gas enthält nur noch Feuchtigkeit, welche in der bekannten Weise durch Phosphorpentoxyd oder noch besser durch Abkühlen in flüssiger Luft entzogen wird. Verbindet man a mit dem negativen, b und c mit dem positiven Pol, so erhält man in gleicher Weise bei c sehr reinen Sauerstoff.

Zur Füllung der an D angeschmolzenen Apparatur wurden die Hähne A und B geöffnet und C geschlossen, und dann das Ganze evakuiert. B wurde darauf wieder geschlossen. Das Rohr bei D führte durch ein mittels fester Kohlensäure und Äther gekühltes Kondensationsgefäß, in welchem die Hauptmengen des mitgeführten Wasserdampfes sich kondensierten. War die Flüssigkeit durch die von b und c aufsteigenden Gase genügend entluftet, so wurde nochmals sehr hoch evakuiert und dann das gewünschte Gas entwickelt. Nach einiger Zeit, wenn der Gasdruck auf Atmosphärendruck gestiegen war, wurde C geöffnet.

Die Anordnung Fig. 3 hat u. a. den Vorteil, daß ein Hin- und Herbewegen des Elektrolyten durch Verändern der Gasdrucke auf die Reinheit des entwickelten Gases keinen Einfluß hat.

d) Messung und Berechnung der durchströmenden Gasmengen.

Die durchströmenden Gasmengen in der Anordnung Fig. 2 wurden bei den niederen Drucken mittels der Kompressionsmanometer gemessen, indem $A\,C\,D$ geschlossen waren und dann D eine bestimmte, mit einer Stoppuhr gemessene Zeit geöffnet wurde.

Bei den höheren Drucken blieb D offen und an dem als Manometer dienenden Verschluß A wurde mittels eines Kathetometers die in einer bestimmten Zeit erfolgte Änderung der Druckdifferenz gemessen. D durfte bei höheren Drucken während der Messung nicht bewegt werden, weil die dadurch hervorgerufene Volumenänderung grobe Fehler erzeugt hätte, wovon man sich an Hand der unten gegebenen Formeln leicht überzeugen kann. Der Totaldruck wurde

an der Einstellung des Quecksilbers in dem unteren Ansatzrohr von B gemessen.

Zur Berechnung des durchströmenden Volumens wurde die Strömungsgeschwindigkeit proportional dem Druckunterschied $p_1 - p_2$ gesetzt. Solange die innere Reibung vorherrscht, ist diese Voraussetzung richtig, wenn der mittlere Druck $\frac{p_1 + p_2}{2}$ konstant bleibt. Dieser Bedingung war bei meiner Versuchsanordnung ziemlich genau entsprochen. Bei vorwiegender äußerer Reibung ist die genannte Proportionalität nur für kleine Druckdifferenzen vorhanden.

Die Resultate mußten hier in einer von den KNUDSENschen Formeln abweichenden Weise berechnet werden, weil verschiedene, von KNUDSEN in der zitierten Arbeit außer acht gelassene Korrektionen zu berücksichtigen waren.

Die in der Zeit $d\tau$ beim Druckunterschied $p_1 - p_2$ durchströmende, aus dem ersten Gefäß austretende Menge setzen wir entsprechend Gleichung 3 gleich $- G (p_1 - p_2) d\tau$. Es ist

$$- G (p_1 - p_2) d\tau = - d (p_1 V_1) = d (p_2 V_2)$$

wobei $- d (p_1 V_1)$ die aus dem ersten Gefäße austretende und $d (p_2 V_2)$ die in das zweite Gefäß eintretende Gasmenge ist. Es ist

$$d (p V) = V dp + p d V$$

wobei dp die gemessene Druckänderung und $d V$ die Volumenänderung bedeutet, welche durch das Sinken und Steigen der Quecksilberoberflächen bei der Druckänderung in den Manometern und Barometerabschlüssen entsteht.

Obwohl bei den vorliegenden Messungen die Volumenänderung selbst nur etwa $0{,}1\,\%$ des Gesamtvolumens war, würde bei Vernachlässigung derselben der Fehler bei der bei 707 mm Druck ausgeführten Messung $8\,\%$ betragen haben.

Die Volumenänderungen sind proportional den Druckänderungen und wir setzen

$$d V_1 = a dp_1$$

und

$$d V_2 = b dp_2.$$

Messen wir den Druck in mm Quecksilbersäule, so bedeuten die Konstanten a und b die bei der Zunahme des Druckes um 1 mm hervorgerufenen Volumenänderungen. Für die Korrektion wegen der Volumenänderung können wir den mittleren Druck

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = p_0$$

konstant setzen. Es ist dann

$$\frac{G d\tau}{V_1} = \frac{dp_1}{p_1 - p_2} + \frac{a p_1 dp_1}{V_1(p_1 - p_2)} = \frac{dp_1}{p_1 - p_2} + \frac{a p_1 dp_1}{2 V_1 (p_1 - p_0)}$$

und

$$\frac{G d\tau}{V_2} = -\frac{dp_2}{p_1 - p_2} - \frac{b p_2 dp_2}{V_2(p_1 - p_2)} = -\frac{dp_2}{p_1 - p_2} + \frac{b p_2 dp_2}{2 V_2 (p_2 - p_0)}$$

woraus folgt

$$G d\tau \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) = \frac{d(p_1 - p_2)}{p_1 - p_2} + \frac{a p_0 dp_1}{2 V_1 (p_1 - p_0)} + \frac{b p_0 dp_2}{2 V_2 (p_2 - p_0)} + \frac{a dp_1}{2 V_1} + \frac{b dp_2}{2 V_2}$$

und durch Integration

$$G = \frac{1}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\cdot \left(\lg\text{nat} \frac{p_1 - p_2}{p'_1 - p'_2} + \frac{a p_0}{2 V_1} \lg\text{nat} \frac{p_1 - p_0}{p'_1 - p_0} + \frac{b p_0}{2 V_2} \lg\text{nat} \frac{p_2 - p_0}{p'_2 - p_0} + \frac{a (p_1 - p'_1)}{2 V_1} + \frac{b (p_2 - p'_2)}{2 V_2} \right)$$

wenn wir die Drucke zu Beginn des Versuches mit p_1 und p_2 und am Schluß des Versuches mit p'_1 und p'_2 bezeichnen.

Die beiden letzten Glieder in der oben stehenden Gleichung sind verschwindend klein und können vernachlässigt werden. Wir können die Gleichung dann in die Form bringen:

$$7) \qquad G = \frac{1}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot 2{,}303 \cdot \left(1 + \frac{p_1 + p_2}{4} \left(\frac{a}{V_1} + \frac{b}{V_2}\right)\right) \log \frac{p_1 - p_2}{p'_1 - p'_2}$$

wenn wir berücksichtigen, daß $p_1 - p_0 = \frac{p_1 - p_2}{2}$ ist usw. Diese Gleichung wurde bei den manometrischen Messungen verwendet. $2{,}303$ ist der Modul der hier verwendeten Briggschen Logarithmen. Bei meiner Anordnung war $a = 0{,}165$ und $b = 0{,}102$ ccm.

Bei den Mac Leodschen Messungen spielt die Korrektion betreffend die Volumänderung keine Rolle. Dagegen ist hier von wesentlichem Einfluß, daß der Barometerverschluß D in Fig. 2 das Gefäß vom Volumen V_1 in zwei Teile abteilt, in welchen verschiedene Drucke herrschen. D wird geöffnet, nachdem die Anfangsdrucke schon gemessen sind und wird geschlossen, bevor die Enddrucke abgelesen sind. Ist $p_1 > p_2$, so ist der Anfangsdruck p_1 zu groß und der abgelesene Enddruck p'_2 ebenfalls zu groß bestimmt.

Bezeichnen wir in Fig. 2 das zwischen dem Abschluß D und dem Strömungsprisma S befindliche Volumen des Verbindungsrohres

mit α und beachten wir, daß zu Beginn der Druck in α gleich p_2, und in $(V_1 - \alpha)$ gleich p_1 ist, und bezeichnen wir mit P den Druck, der sich nach dem Senken des Verschlusses D einstellt, so ist

$$\alpha p_2 + (V_1 - \alpha) p_1 = V_1 P.$$

Einen entsprechenden Ausdruck erhalten wir zur Korrektion von p'_2. Daraus folgt, daß man den beobachteten Quotienten $\frac{p_1 - p_2}{p'_1 - p'_2}$ zu multiplizieren hat mit

$$\frac{1 - \frac{\alpha}{V_1}}{1 + \frac{\alpha}{V_2}},$$

um das wahre Verhältnis der Druckdifferenzen zu finden.

Der Korrektionsfaktor wird am einfachsten bestimmt, indem man den Verschluß D in Fig. 2 nur für ein paar Sekunden öffnet, und dann die Druckzunahme in dem einen, vorher möglichst hoch evakuierten Gefäße mißt. Bei meinen Versuchen hatte dieser Korrektionsfaktor den Wert *0,941*.

Zur Berechnung der mit den Kompressionsmanometern ausgeführten Messungen wurde die Gleichung verwendet:

8)
$$G = \frac{1}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot 2{,}303 \cdot \left[\log (p_1 - p_2) - \log (p'_1 - p'_2) + \log \frac{1 - \frac{\alpha}{V_1}}{1 + \frac{\alpha}{V_2}} \right]$$

wenn *2,303* der Modul der in dieser Gleichung verwendeten Briggschen Logarithmen ist.

e) Resultate bei Wasserstoff.

Die Apparaturen Fig. 2 und Fig. 3 wurden nach den genannten Vorsichtsmaßregeln behandelt und eine Füllung mit Wasserstoff vorgenommen. Um eine möglichst gute Trocknung zu erzielen, war zwischen dem Verschluß C und der Pumpe ein Ansatzrohr vorgesehen, welches in eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewarsche Flasche tauchte. Die Apparatur ließ ich in hoch evakuiertem Zustand zuerst einige Tage mit dem gekühlten Ansatzrohr kommunizieren. Der entwickelte Wasserstoff wurde dann in langsamem Strome zuerst bei Atmosphärendruck durch ein in fester Kohlensäure und Äther befindliches Rohr und dann nach der Expansion durch das genannte, in flüssiger Luft befindliche Rohr geleitet. Durch diese Vorsichtsmaßregel wurde außerdem bezweckt, das in dem Apparat befind-

liche Phosphorpentoxyd möglichst zu schonen. Um eine Verunreinigung des Wasserstoffes beim Pumpen durch Atmolyse zu verhindern, ließ ich bei den hohen Drucken den Wasserstoff beim Absaugen durch die im Abschluß C befindliche Quecksilbersäule von einigen Zentimetern Länge hindurchperlen. Bei den niederen Drucken wurde jedesmal das eine Gefäß auf etwa *0,00001* mm evakuiert, während das andere, mit Wasserstoff gefüllte Gefäß abgeschlossen war, und dann erst die Kommunikation hergestellt.

Tabelle I.

1 p	2 G	3 $a'p$ (ber.)	4 b' (beob.)	5 b' (ber.)	6 Diff.	7 $a' \cdot 10^6$ (beob.)	8 b'_1 (ber.)
707	0,779	—	—	0,0798	—	989	—
652	0,741	—	—	0,0833	—	1009	—
484	0,609	—	—	0,0966	—	1059	—
307	0,4555	—	—	0,1170	—	1103	—
228	0,3806	—	—	0,1303	—	1098	—
114	0,2949	—	—	0,1614	—	1171	—
59	0,2639	—	—	0,1909	—	1237	—
23,2	0,2552	0,0232	0,2320	0,2328	— 0,0008	—	0,2326
16,1	0,2726	0,0161	0,2565	0,2491	+ 0,0074	—	0,2491
9,3	0,2809	0,0093	0,2716	0,2739	— 0,0023	—	0,2736
5,45	0,305	0,0055	0,2995	0,2978	+ 0,0017	—	0,2978
4,44	0,3042	0,0044	0,2998	0,3070	— 0,0072	—	0,3072
2,7	0,334	0,0027	0,3313	0,3293	+ 0,0020	—	0,3297
2,2	0,332	0,0022	0,3298	0,3385	— 0,0087	—	0,3390
1,33	0,3588	0,0013	0,3575	0,3610	— 0,0035	—	0,3615
1,08	0,3745	0,0011	0,3734	0,3704	+ 0,0030	—	0,3709
0,67	0,4105	0,0007	0,4098	0,3918	+ 0,0180	—	0,3923
0,32	0,431	0,0003	0,4307	0,4249	+ 0,0058	—	0,4260
0,265	0,4408	0,0002	0,4406	0,4334	+ 0,0072	—	0,4339
0,131	0,465	0,0001	0,4649	0,4650	— 0,0001	—	0,4653
0,079	0,486	—	0,486	0,4878	— 0,0018	—	0,4877
0,065	0,498	—	0,498	0,4964	+ 0,0016	—	0,4962
0,039	0,5233	—	0,5233	0,5194	+ 0,0039	—	0,5184
0,031	0,5335	—	0,5335	0,5296	+ 0,0039	—	0,5284
0,019	0,540	—	0,540	0,5518	— 0,0118	—	0,5486

Die Tabelle I gibt die mit Wasserstoff erhaltenen Resultate. In der Reihe 2 befinden sich die beobachteten Werte G und in der Reihe 1 die dazu gehörigen mittleren Drucke. Die Temperaturen schwankten bei den verschiedenen Beobachtungen zwischen

16° und *18°*. In überraschender Weise zeigen diese Beobachtungen ein stark ausgeprägtes Minimum. Entsprechend der Enge des Strömungsgefäßes tritt dasselbe hier schon bei *23* mm Druck auf.

Eine Erklärung, wie diese oben durch Anwesenheit von Wasserdämpfen versucht wurde, ist hier ausgeschlossen. Die Versuchsbedingungen sind hier bezüglich Trockenheit der Gase ganz einwandfrei.

Die Zunahme von G mit sinkendem Druck ist somit eine prinzipielle Eigenschaft der Gase und nicht auf sekundäre Störungen wie Wasserdämpfe zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den KNUDSENschen Beobachtungen sind hier die bei den niedersten Drucken gefundenen Werte nicht konstant. Ferner ist der in Tabelle II beim niedersten Druck beobachtete Wert von T um *11,2%* größer als der beobachtete Minimalwert, während im Gegensatz hierzu bei KNUDSEN[1] nach Tabelle III Seite 128 und der Bemerkung Seite 127 unten der bei den niedersten Drucken beobachtete Wert bei allen Rohrweiten um etwa *5%* größer sein soll als der Minimalwert von G. Der hier beobachtete Unterschied liegt weit außerhalb der Fehlergrenzen.

In der Reihe 3 ist die zu den Beobachtungen bei niederen Drucken gehörige, die innere Reibung betreffende und in Anlehnung an Gleichung 5 mit $a'p$ bezeichnete Größe angegeben, wobei $a' = 0{,}001$ gesetzt ist, wie sich dies aus den Beobachtungen bei höheren Drucken ergibt. In Reihe 4 sind die Differenzen der Zahlen aus den Reihen 2 und 3 gegeben, das sind entsprechend Gleichung 5 die Zahlenwerte für das äußere Reibungsglied b'.

Die Zahlen für b' sind nicht konstant, wie nach KNUDSEN zu erwarten wäre, sondern zeigen im Gegenteil eine stetige Zunahme mit abnehmendem Druck. Die Zahlen lassen sich durch die Formel

$$9) \qquad b' = 0{,}3738 - 0{,}1032 \cdot \log p$$

darstellen. In Reihe 5 sind die nach dieser Formel berechneten Zahlenwerte angegeben. Die zwischen den beobachteten und berechneten Werten von b' gebildeten Differenzen in der Reihe 6 zeigen, daß die Abweichungen beider Werte gleichmäßig nach der positiven und negativen Seite verteilt sind. Die Werte b' wachsen somit mit sinkendem Druck, was der KNUDSENschen Theorie im Prinzip widerspricht.

[1] KNUDSEN a. a. O.

Die Zahlen der Reihe 7 geben die Differenzen der Zahlen in den Reihen 2 und 5, dividiert durch den Druck p, somit die Größe a', welche nach Gleichung 5 konstant sein sollte. Wir finden eine Zunahme von a' mit abnehmendem Druck, was auf eine Abnahme des Koeffizienten der inneren Reibung deutet. Die freie Weglänge ist hier von gleicher Größenanordnung wie der Plattenabstand. Bei *59* mm Druck ist die freie Weglänge der Wasserstoffmoleküle *0,0023* mm, der Plattenabstand ist *0,004* mm. Das gefundene Resultat steht im Einklang mit den von Kundt und Warburg aus der kinetischen Gastheorie gezogenen Folgerungen, daß nämlich der Koeffizient der inneren Reibung zunehmen muß, wenn bei abnehmendem Druck die freie Weglänge von gleicher Größenordnung wird wie der Plattenabstand.

Aus den auf verschiedenen Grundlagen aufgebauten gaskinetischen Betrachtungen von Kundt und Warburg und Knudsen ergibt sich in übereinstimmender Weise, daß der Koeffizient ε der äußeren Reibung genau umgekehrt proportional sein muß der Anzahl der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle, also genau umgekehrt proportional dem Partialdruck des Gases. Aus der Tatsache, daß in Tabelle II die mit b' bezeichneten Werte bei steigendem Druck kleiner werden, folgt, daß ε etwas schneller zunimmt als der Druck. Wir sehen somit, daß diese gaskinetischen Theorien die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse nicht genügend berücksichtigen und hier nur annähernd richtige Werte geben können.

Um die Ursache dieser Abweichungen aufzufinden, überlegen wir uns, daß im Gegensatz zur inneren Reibung die äußere Reibung nach den bisher aufgestellten Theorien bei Gasgemischen nur vom Partialdruck und nicht vom Totaldruck abhängig ist, indem bei den niederen Drucken wegen der großen freien Weglänge die Zusammenstöße der Moleküle untereinander eine nur untergeordnete Rolle spielen. Es soll deswegen im folgenden der Einfluß der Anwesenheit eines fremden Gases auf die äußere Reibung untersucht werden.

f) Beobachtungen bei Gasgemischen.

Um die Apparatur mit einem Gasgemisch füllen zu können, bei dem die Partialdrucke der Komponenten genau bekannt und meßbar sind, diente die Vorrichtung Fig. 4. Der eine Rundkolben ist mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Das Phosphorpentoxyd P am Boden der Kolben

dient zur Trocknung. Die Röhre r mündet bei r (Fig. 2) in das Verbindungsrohr des Barometerabschlusses G, welches seinerseits zum Abschluß gegen die Pumpe mit dem Hahn S von 7 mm Bohrung versehen ist. Ist die Apparatur und das kapillare T-Stück zwischen den drei Hähnen a b c (Fig. 4) hoch evakuiert, so wird die Pumpe durch den großen Hahn S abgeschlossen.

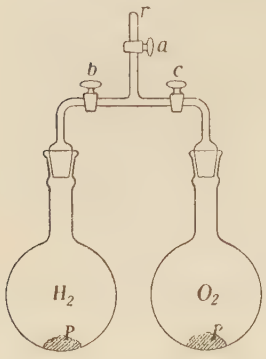

Fig. 4.

Schließt man jetzt a und öffnet b, so füllt sich das T-Stück mit Wasserstoff. Wird b geschlossen und a geöffnet, so verteilt sich das Gas in der Apparatur bei einem Druck von etwa 0,05 mm.

In entsprechender Weise wird durch Öffnen von c die Füllung mit Sauerstoff erreicht.

Tabelle II.

		1	2	3
Wasserstoff p_1		0,10	0,214	0,10
„ p_2		0	0,114	0
Sauerstoff p_1		0	0	0,104
„ p_2		0	0	0,104
		0,4954	0,4541	0,4367
		0,5086	0,4487	0,4256
	G		0,4473	0,4356
		0,5020	0,4500	0,4326

In Tabelle II sind mit p_1 und p_2 die zu beiden Seiten des Strömungsprismas, d. h. in den Gefäßen G_1 und G_2 (in Fig. 2), vor dem Druckausgleich vorhandenen Partialdrucke des vorhandenen Wasserstoffes resp. Sauerstoffes bezeichnet.

Befindet sich nur in dem einen Gefäß Wasserstoff vom Druck 0,1 mm, so gibt uns das Mittel der beiden Beobachtungen in der Reihe 1 den Wert $G = 0{,}502$. Befindet sich bei gleichem Überdruck außerdem noch in beiden Gefäßen Wasserstoff bei einem Partialdruck von 0,114 mm, so gibt das Mittel der drei Beobachtungen in Reihe 2 $G = 0{,}45$, also einen um 10% kleineren Wert. Verteilen wir bei wiederum gleichem Überdruck des Wasserstoffes

in beiden Gefäßen Sauerstoff vom Partialdruck $0{,}104$ mm, so müßte, wenn die äußere Reibung nur vom Partialdruck abhängt, wiederum der Wert $G = 0{,}502$ gefunden werden. In überraschender Weise trifft dies nicht zu. Die drei Beobachtungen in Reihe 3 geben im Mittel den Wert $G = 0{,}4326$. Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist die durchströmende Menge Wasserstoff somit um $14\,\%$ kleiner als bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Dieser Versuch zeigt, daß die äußere Reibung eine Funktion des Totaldruckes ist.

Um uns zu vergewissern, daß die Verkleinerung der durchfließenden Wasserstoffmenge G tatsächlich nicht auf Zusammenstöße mit Sauerstoffmolekülen in dem Zwischenraum zwischen den Platten beruht, wollen wir diesen Einfluß berechnen. Den Widerstand, den der Wasserstoff durch Zusammenstoß mit den Sauerstoffmolekülen findet, bezeichnet man in der Hydrodynamik als Diffusionswiderstand. Wie sich dieser im Vakuum äußert, ist im nächsten Kapitel eingehend behandelt.

Strömt der Wasserstoff in der einen Richtung infolge des Druckunterschiedes $p_1 - p_2$, so stellt sich dieser Kraft infolge der Zusammenstöße mit den Sauerstoffmolekülen der Diffusionsgegendruck Δp entgegen. Die durchströmende Menge ist dann der Differenz $p_1 - p_2 - \Delta p$ proportional. In Gleichung 15 in Kapitel 2c bedeutet der Quotient $\frac{p_2}{p_1}$ das Verhältnis der Partialdrucke des ruhenden Sauerstoffes auf beiden Seiten des Strömungsprimas. Bezeichnen wir den Partialdruck des Sauerstoffes mit p', so haben wir in Gleichung 15 den Quotienten $\frac{p_2}{p_1}$ somit zu ersetzen durch $1 + \frac{\Delta p}{p'}$ und erhalten

$$1 + \frac{\Delta p}{p'} = e^{\frac{g R T L}{760 D q M}} = 1 + \frac{g R T L}{760 D q M} + \cdots$$

Die infolge der Druckdifferenz $p_1 - p_2$ durchströmende Gewichtsmenge Wasserstoff können wir setzen:

$$g = \frac{M}{R T} G (p_1 - p_2)$$

Setzen wir dies ein und berücksichtigen wir nur das erste Glied der Exponentialreihe, so erhalten wir:

10) $$\frac{\Delta p}{p_1 - p_2} = \frac{G L p'}{760 D q}$$

Nach den Angaben in Kapitel 1a ist in unserem Fall $L = 0{,}12$ cm und $q = b \cdot h = 0{,}00136$ qcm. Nach den Tabellen Winkelmanns ist der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff gegen Wasserstoff $D = 0{,}67$. In unserem Fall ist $G = 0{,}4326$ und $p' = 0{,}104$ mm. Setzen wir diese Werte in Gleichung 10 ein, so erhalten wir $\frac{\Delta p}{p_1 - p_2} = 0{,}0078$. Der Einfluß des Diffusionswiderstandes ist demnach bei unserem Versuche kleiner als 1%. Die beobachtete Abweichung ist 14%, also um ein vielfaches größer, und ist somit auf andere Ursachen zurückzuführen als auf einen Einfluß des Diffusionswiderstandes.

Tabelle III.

	1	2	3
Sauerstoff p_1	0,09	0,193	0,09
„ p_2	0	0,103	0
Wasserstoff p_1	0	0	0,114
„ p_2	0	0	0,114
G	0,1167	0,1081	0,1062
	0,1154	0,1089	0,1063
	—	0,1087	0,1066
	0,1161	0,1086	0,1064

Zur Kontrolle der Richtigkeit des erhaltenen Resultates wollen wir auch umgekehrt den Sauerstoff sich durch den ruhenden Wasserstoff bewegen lassen. In Tabelle III ist der Sauerstoff das sich bewegende Gas. Für den Überdruck 0,09 mm ist nach Reihe 1 $G = 0{,}1161$. Ist in beiden Gefäßen außerdem noch Sauerstoff mit einem Partialdruck von je 0,103 mm verteilt, so ist nach Reihe 2 $G = 0{,}1086$, also um 6,5% kleiner. Bewegt sich der Sauerstoff durch Wasserstoff von 0,114 mm Partialdruck, so ist nach Reihe 3 $G = 0{,}1064$, also um 8% kleiner als bei Abwesenheit des Wasserstoffes.

Das Resultat entspricht vollständig dem in Tabelle II erhaltenen. Berechnen wir auch hier, analog wie oben nach Gleichung 10, den Einfluß des Diffusionswiderstandes, so finden wir $\frac{\Delta p}{p_1 - p_2} = 0{,}0021$. Dieser Einfluß von 0,2% kommt gegenüber dem beobachteten Effekt von 8% ebenfalls nicht in Betracht.

g) Resultate.

Die Beobachtungen an Gasgemischen zeigen, daß die äußere Reibung durch die Anwesenheit fremder Gase erhöht wird. Wir haben ferner gesehen, daß die wirksamen Zusammenstöße mit den Molekülen des fremden Gases nicht im Innern der Röhre zu suchen sind, weil die Gasverdünnung und die freie Weglänge der Moleküle hier zu groß ist. Damit die wirksamen Zusammenstöße bestehen können, muß sich an irgend einer Stelle im Rohr das Gas in besonders dichtem Zustand vorfinden. Das ist nur an der Wand des Rohres denkbar. Wir kommen so zu der Vorstellung, daß die Wand mit einer dichten Gashaut bedeckt ist, in welcher die aus dem Gasraum kommenden Moleküle stecken bleiben. Die äußere Reibung der Gase ist damit zurückgeführt auf eine innere Reibung in der Gashaut.

Damit, daß wir die äußere Reibung auf einen Vorgang an einer mit dem Druck veränderlichen Gashaut zurückführen, ist den Forderungen der hydrodynamischen und der gaskinetischen Theorie gleichzeitig genügt. Im Sinn der von O. E. Meyer aufgestellten gaskinetischen Theorie[1] der äußeren Reibung, welche sich durch große Einfachheit auszeichnet, ist die Zunahme der äußeren Reibung durch eine Zunahme der von O. E. Meyer mit β bezeichneten Größe mit dem Druck erklärt. Es muß bemerkt werden, daß der von O. E. Meyer mit ε bezeichnete Koeffizient der äußeren Reibung nicht identisch ist mit dem hier mit ε bezeichneten Koeffizienten, weil bei O. E. Meyer ε als Faktor der mittleren Geschwindigkeit c der auf die Wand zueilenden Moleküle auftritt, während hier ε der Faktor der Geschwindigkeit u des ganzen Gasstromes ist.

Ist im äußersten Grenzfall die Gashaut so dicht, daß an jeder Stelle in einem großen Zeitintervall die Anzahl der in einer bestimmten Richtung eintretenden und austretenden Moleküle die gleiche ist, so ist die Bewegungsgeschwindigkeit der benachbarten Gasschicht gleich Null, die Größe β der O. E. Meyerschen Theorie hat den Grenzwert 2, die äußere Reibung ist unendlich groß und das Poisseuillesche Gesetz gilt streng. Daraus, daß dieser Zustand aller Wahrscheinlichkeit nach nur asymptotisch erreicht wird, folgt, daß eine Extrapolation nach Gleichung 9 für große Werte von p nicht statthaft ist.

[1] O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase (1891), S. 208.

Ist in der O. E. Meyerschen Theorie die Größe β nur eine Funktion des Druckes, so müssen nach dieser Theorie bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Koeffizienten der äußeren Reibung bei verschiedenen Gasen sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten. Prüfen wir dies, indem wir die Mittelwerte G aus den Beobachtungen der Reihe 2 in den Tabellen II und III verwenden, bei welchen die Gashäute aus verschiedenen Gasen bestehen, so erhalten wir für die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten die Zahl *4,15* statt der Zahl *4*. Verwenden wir dagegen die Beobachtungen der Reihen 3 beider Tabellen, bei welchen die Stoffkonstanten der Gashäute zum Teil dadurch ausgeglichen sind, daß dieselben in beiden Fällen aus einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff bestanden, so erhalten wir die besser stimmende Zahl *4,07*. Daraus folgt, daß die Größe β resp. die äußere Reibung nicht allein eine Funktion des Druckes ist, mit dem die Gashaut im Gleichgewicht steht, sondern auch der übrigen, aus der stofflichen Zusammensetzung der Gashaut resultierenden Konstanten, wie Molekulargewicht, Molekülgröße etc.

Diese Versuche erklären auch mit Rücksicht auf die Anwesenheit der Gashaut, warum im allgemeinen bei der Diffusion der Gase durch poröse Körper die Durchströmungszeiten sich nicht genau, sondern nur annähernd verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten, selbst wenn die Poren so eng sind, daß die innere Reibung der Gase keine wesentliche Rolle mehr spielt und die Durchströmungszeit nur noch von der äußeren Reibung abhängt.

Die Messung der Strömung von Wasserstoff zwischen parallelen, im Abstand *0,004* mm befindlichen Ebenen, hat gezeigt, daß die durchströmende Menge G in dem Druckintervall von *23* mm bis *0,019* mm um *112* % zunimmt. Im Gegensatz hierzu wäre nach der Knudsenschen Theorie eine Änderung von nur *5* % zu erwarten, und die Werte für G bei diesen niederen Drucken müßten nahezu konstant sein. Die Werte für G nehmen bei diesen Versuchen ab proportional dem log des Druckes und lassen für kleine Drucke keine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert erkennen, ein Zeichen, daß die Dichte der Gashaut stetig mit dem Druck abnimmt. Dies gilt, solange nicht bei sehr niederen Drucken die Glasapparatur mit Wasserdämpfen erfüllt ist, z. B. von der Spannkraft *0,001* mm. Bei diesem Drucke müßte dann G konstant werden, weil die äußere Reibung nach obigen Versuchen nicht vom Partialdruck, sondern vom Totaldruck abhängt.

Daß die Spannkraft des Wasserdampfes in einer so ausgedehnten Glasapparatur trotz der Gegenwart von Phosphorpentoxyd keine zu vernachlässigende Größe ist, konnte ich dadurch nachweisen, daß ich den Wasserdampf aus einem Glasgefäß, das Phosphorpentoxyd enthielt, nach einem auf — *180°* gekühlten Rohr im Vakuum überdestillieren ließ und ansammelte. Nach etwa 12 Stunden sperrte ich das Kühlrohr vom Phosphorpentoxyd ab und entfernte die flüssige Luft. Der Druck der Wasserdämpfe stieg dabei auf *15* mm.

Es liegt nahe anzunehmen, daß bei den Beobachtungen Knudsens die Konstanz der Werte für G bei niederen Drucken der Anwesenheit von Wasserdämpfen, vielleicht auch Quecksilberdämpfen zuzuschreiben ist, indem bei seinen Versuchen infolge unzureichender Trocknung durch Phosphorpentoxyd die Spannkraft der Wasserdämpfe von der Größenordnung *0,001* mm, vielleicht auch noch größer gewesen sein könnte, so daß der erhaltene Grenzwert zufällig der gleiche war wie der theoretisch berechnete.

Es ist von prinzipieller Wichtigkeit zu wissen, ob bei unendlich kleinen Drucken die durch ein Rohr strömende Gasmenge G unendlich groß ist, oder ob ein oberer Grenzwert für G vorhanden ist, etwa von der Größe wie Knudsen auf Grund der Wahrscheinlichkeitstheorie berechnet.

Da die Knudsenschen Versuche aus den angegebenen Gründen zur Entscheidung dieser Frage nicht ganz einwandfrei sind, stellte ich mir die Aufgabe, die Größe G im Intervall von *0,01* mm bis *0,0001* mm unter einwandfreien Bedingungen zu messen. Zur Durchführung dieser Messungen stellte sich eine Reihe von Vorarbeiten als unerläßlich heraus, welche sich darauf beziehen, in welcher Weise die Quecksilberdämpfe die Druckmessungen beeinflussen, ob Messungen mit dem Mac Leod unterhalb der Spannkraft des Quecksilberdampfes noch Bedeutung haben, wie groß die Dampfspannung des Quecksilberdampfes bei Zimmertemperatur ist und welche Komplikationen bei der Verdampfung des Quecksilbers eintreten können, und schließlich, ob zur Messung der sehr niederen Drucke eine direkte Methode oder die bekannte indirekte Kompressionsmethode günstiger ist. Diese Fragen sind in den folgenden Kapiteln 2 und 3 behandelt.

2. Einfluss der Diffusion des Quecksilberdampfes auf die Erzeugung und Messung sehr niederer Drucke.

Wir haben in Kapitel 1g gesehen, daß die Existenz des von KNUDSEN angegebenen Grenzwertes für G in Frage gestellt ist. Die anwesenden Wasser- und Quecksilberdämpfe erzeugen den gleichen Effekt.

Um in dieser Frage eine Entscheidung treffen zu können, genügt es nicht, die Apparatur mit Phosphorpentoxyd zu trocknen. Die Spannkraft der Wasserdämpfe muß durch ein in flüssige Luft getauchtes Kondensationsgefäß dauernd auf einem verschwindend kleinen Wert gehalten werden. Gleichzeitig entfernen wir dadurch auch die Quecksilberdämpfe an der Strömungskapillare, während sie im Mac Leod vorhanden sind.

Prinzipiell ist durch diese Versuchsanordnung die Aufgabe gestellt, mit dem Mac Leod Totaldrucke zu messen, die kleiner sind als die Spannkraft des Quecksilberdampfes und somit kleiner als der Totaldruck in dem Mac Leod selbst.

Diese Möglichkeit wird, wie es scheint, zur Zeit ziemlich allgemein verneint. Die Aufgabe steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Frage, ob es möglich ist, mit einer Quecksilberluftpumpe in dem angeschlossenen Rezipienten einen Totaldruck zu erzeugen, der klein ist gegenüber dem Totaldruck in der Pumpe selber.

Wir finden in der neuesten Auflage vom Jahre 1906 in dem Lehrbuch der Physik von MÜLLER-POUILLET auf Seite 505 die Bemerkungen:

„Wir müssen jedoch darauf aufmerksam machen, daß die auf solche Weise gefundenen Minimaldrucke sich nur auf den Druck der zurückgebliebenen Luft, nicht auf den Gesamtdruck beziehen, der sich aus dem Druck der Luft und dem Druck des Quecksilberdampfes zusammensetzt.“

„Steht mit der Pumpe ein Rezipient in Verbindung, der nur ein Gas, aber kein Quecksilber (oder andere Flüssigkeit) enthält, so kann demnach dieses Gas auch nicht weiter als auf etwa *0,0013* mm verdünnt werden. Anders steht die Sache, wenn durch Diffusion oder auf andere Weise auch das im Rezipienten enthaltene Gas mit Quecksilberdämpfen gesättigt wurde. Es kann dann auch in diesem zwar nicht der Totaldruck, wohl

aber der vom Gase allein ausgeübte Partialdruck ebenso weit herabgesetzt werden wie im Torricellischen Raume der Pumpe.“

Im Anschluß an diese beiden Bemerkungen in dem Lehrbuch sei darauf hingewiesen, daß die beiden Gleichungen, welche allgemein als Ausgangspunkt für die Diffusionsbeobachtungen bei Gasen dienen, erstens die bekannte partielle FOURIERsche Differentialgleichung ist und zweitens die empirische Beziehung

$$p = p_1 + p_2$$

d. h. der Totaldruck p ist an jeder Stelle des Diffusionsgefäßes gleich der Summe der Partialdrucke und ist konstant. Überträgt man diesen Erfahrungssatz auf die Vorgänge im Vakuum, so resultieren daraus die oben zitierten Behauptungen.

a) Versuchsanordnung.

Um über diese Fragen Gewißheit zu haben, wählte ich mir eine Versuchsanordnung (Fig. 5), welche gestattet, die dynamischen Gleichgewichtszustände bei verdünnten Gasen zu untersuchen.

Das Glasgefäß A befindet sich mit seinem unteren Ende in einem heizbaren Ölbade O, dessen Temperatur gemessen wird. Das 2 mm weite Ansatzrohr a ist durch den Boden des Messinggefäßes O geführt und bei W durch eine Asbest-Wasserglaskittung eingekittet. Der Schlauch Q verbindet das Rohr a mit dem Quecksilbergefäß G. Vom oberen Ende des Gefäßes A führt das Diffusionsrohr R von ca. 1 cm Durchmesser und 20 cm Länge zu dem Kondensationsgefäß C. Von hier aus führt die Leitung L zu dem oben in Kapitel 1b beschriebenen abgekürzten Kompressions-Vakuumeter M mit direkter Ablesung und zu meiner rotierenden Quecksilber-Luftpumpe. P ist ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trockengefäß. Der Hahn H hatte 7 mm Bohrung und war während der Messung geschlossen.

Der Vorgang bei der Messung war folgender: Wurde das Gefäß G angehoben, während die Apparatur evakuiert war, so stieg das Quecksilber von m bis n. Bei n nahm das Quecksilber die Temperatur des beständig gerührten Ölbades an und verdampfte durch das Rohr R nach dem Gefäß C, das in Eis gekühlt war. Damit in dem Rohr R der Quecksilberdampf nicht kondensierte, waren A und R von den Stellen o bis s mit einer dünnen Lage Asbest belegt. Auf dem Asbest war in möglichst gleichmäßigen Windungen Nickelindraht aufgewickelt. Durch den elektrischen

Strom wurde der Heizmantel auf *140°* erwärmt. Diese Temperatur konnte an dem Thermometer *F* abgelesen werden, dessen Kugel sich zwischen Gefäß *A* und dem Heizmantel befand.

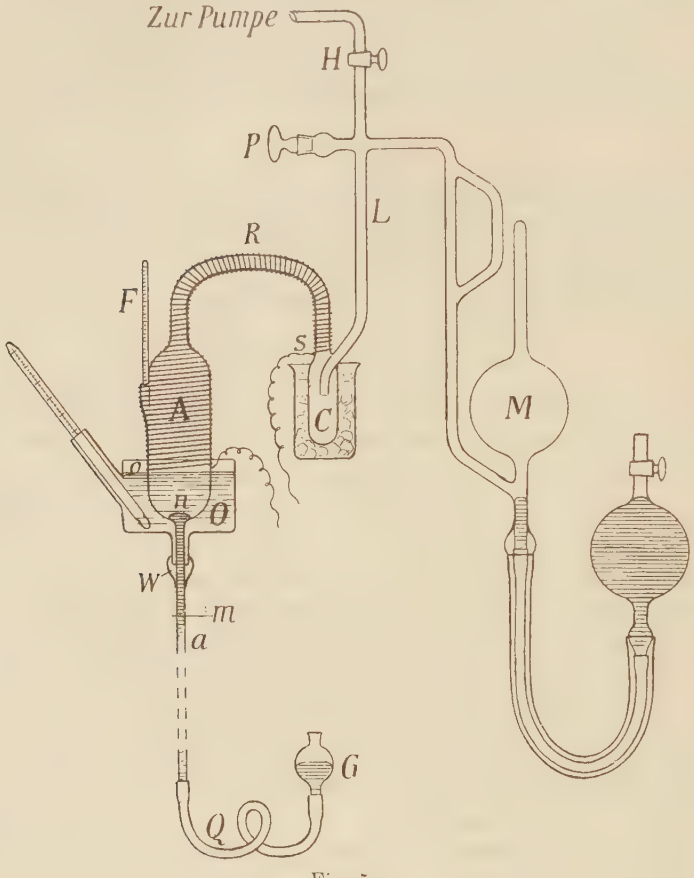

Fig. 5.

b) Ausführung der Messungen.

Mit dieser Versuchsanordnung sollte bestimmt werden, in welchem Verhältnis die Partialdrucke der in *A* und *M* befindlichen Gase stehen, wenn gleichzeitig der Partialdruck des Quecksilberdampfes in *A* und *M* verschieden ist. Daraus ergibt sich dann, in welchem Maß das Gas durch den Quecksilberdampf von *A* nach *M* gedrängt wird. Der Partialdruck des Quecksilberdampfes in *A* ist gleich dem Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes bei der Temperatur des Ölbades. Der Partialdruck in *C* ist von der Größen-

ordnung des Sättigungsdruckes bei 0°, d. i. $0{,}0002$ mm und konnte praktisch bei diesen Versuchen vernachlässigt werden.

Das Volumen des Gefäßes A bis zur Stelle s sei v_1, das bis s reichende Volumen des Gefäßes M sei v_2. In unserem Falle war $\frac{v_1}{v_2} = 1{,}26$.

In einem ersten Versuch haben beide Gefäße die im absoluten Maß gemessene Zimmertemperatur T. Der bei M gemessene Partialdruck des Gases sei gleich p und der Partialdruck der Quecksilberdämpfe sei verschwindend klein.

Bei dem zweiten Versuch wurde A durch das Ölbad und den Asbestmantel auf die mittlere absolute Temperatur T_1 erhitzt, während das Quecksilber bei m steht, so daß auch bei diesem Versuch der Partialdruck der Quecksilberdämpfe verschwindend klein ist. In M sei der gemessene Partialdruck des Gases gleich p'. Bei Atmosphärendruck wäre der Druck im Gefäß A ebenfalls gleich p'. Infolge der von Graham entdeckten Thermodiffusion, deren Bedeutung für die Gleichgewichtsbedingungen in verdünnten Gasen M. Knudsen[1] eingehend behandelt hat, ist der Druck im Gefäß A das c-fache von p', also gleich cp'.

Bei dem dritten Versuch wird durch Heben des Gefäßes G die Quecksilberoberfläche nach n gehoben, so daß das Quecksilber im Gefäß A verdampft und das Gas zum Teil nach M verdrängt wird. Dadurch steigt der Druck in M. Wir bezeichnen den bei M abgelesenen Druck mit p_2. Die Temperaturen sind die gleichen wie beim zweiten Versuch. Der Druck in A sei p'_1.

Die Bedingung, daß die Summe der in den beiden Gefäßen A und M durch die Größen p v und T, Druck, Volumen und absolute Temperatur, definierten Gasmengen bei allen drei Versuchen gleich sein müssen, gibt uns auf Grund des Boyle-Gay-Lussacschen Gasgesetzes die Gleichungen:

$$11) \qquad \frac{v_1 p}{T} + \frac{v_2 p}{T} = \frac{v_1 c p'}{T_1} + \frac{v_2 p'}{T} = \frac{v_1 p'_1}{T_1} + \frac{v_2 p_2}{T}$$

Hieraus erhalten wir die Gleichung:

$$12) \qquad k = \frac{1}{c}\frac{p'_1}{p_2} = \frac{\frac{p}{p_2}\left(1 + \frac{v_1}{v_2}\right) - 1}{\frac{p}{p'}\left(1 + \frac{v_1}{v_2}\right) - 1}$$

wenn wir mit k das allein durch die Wirkung der Quecksilberdämpfe erzeugte Druckverhältnis bezeichnen. Da p'_1 infolge der

[1] M. Knudsen, Annalen der Physik 31 (1910) S. 205.

Thermodiffusion das c-fache von p_2 ist, müssen wir den Quotienten $\frac{p'_1}{p_2}$ durch c dividieren.

Tabelle IV.

Luft · $p = 0{,}004$ mm

P	k	g	D
0,0017	0,98	—	—
0,002	0,98	—	—
0,003	0,94	0,0000045	(0,36)
0,004	0,90	0,0000056	0,25
0,0085	0,79	0,000012	0,25
0,0099	0,73	0,0000138	0,21
0,0125	0,68	0,0000175	0,21
0,013	0,69	0,0000185	0,23
0,032	0,37	0,000047	0,22
0,033	0,38	0,0000485	0,24
0,051	0,17	0,000076	0,21
0,097	0,08	0,000127	0,24
0,133	0,07	0,00024	(0,43)
0,32	0,06	Mittelwert:	0,23

Tabelle V.

Luft $p = 0{,}04$ mm

P	k	g	D
0,002	1,0	—	—
0,004	0,99	—	—
0,010	0,91	—	—
0,0155	0,86	—	—
0,016	0,85	0,0000131	(0,37)
0,0225	0,74	0,0000129	0,20
0,032	0,66	0,0000202	0,23
0,046	0,54	0,0000286	0,22
0,05	0,50	0,0000301	0,20
0,067	0,34	0,0000356	0,16
0,086	0,22	0,0000464	0,14
0,093	0,21	0,000056	0,17
0,123	0,075	0,00008	0,15
0,14	0,05	0,000108	0,17
0,15	0,04	Mittelwert:	0,18
0,18	0,04		
0,25	0,03		

Tabelle VI.

Wasserstoff $p = 0{,}04$ mm			
P	k	g	D
0,002	0,98	—	—
0,004	0,95	0,0000024	(0,23)
0,0098	0,92	0,0000094	0,52
0,0205	0,86	0,0000218	0,70
0,039	0,78	0,000046	0,87
0,075	0,56	0,000086	0,71
0,093	0,48	0,000109	0,70
0,123	0,33	0,000144	0,62
0,17	0,20	0,000218	0,64
0,219	0,09	0,000302	0,59
0,224	0,09	0,000314	0,62
0,32	0,04	Mittelwert:	0,66

Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt. Die Resultate stehen in den Tabellen IV, V und VI. P bedeutet den Dampfdruck des Quecksilbers, wie er sich nach der HERTZschen Interpolationsformel[1] aus der abgelesenen Temperatur des Ölbades ergibt. Bei der ersten Versuchsreihe war die Apparatur mit Luft von dem Druck $p = 0{,}004$ mm, bei der zweiten Versuchsreihe mit Luft von dem Druck $p = 0{,}04$ mm, bei der dritten Versuchsreihe mit Wasserstoff von dem Druck $p = 0{,}04$ mm gefüllt.

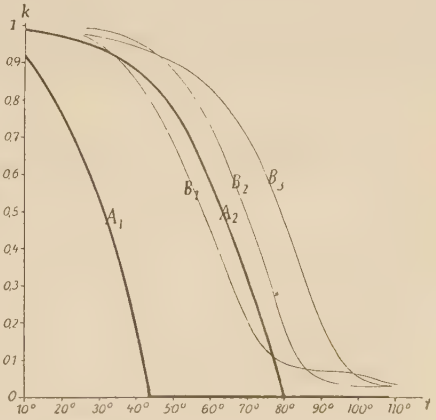

Fig. 6.

In den Kurven B_1 und B_2 und B_3 der Fig. 6 sind die Werte der Tabellen IV, V und VI graphisch dargestellt, indem die Ordinaten das gefundene Druckverhältnis k und die Abszissen die Temperatur t des verdampfenden Quecksilbers geben.

[1] H. HERTZ, Annalen der Physik 17 (1882) S. 193.

Außerdem sind zum Vergleich die Kurven für diejenigen Werte von k eingetragen, welche man erhalten würde, wenn man in Gleichung 11 die Bedingung einführt:

13) $$p_1 + P_1 = p_2 + P_2$$

d. h. wenn die Summe der Partialdrucke p des Gases und P des Quecksilbers konstant ist, wie dies bei den Diffusionsvorgängen bei Atmosphärendruck mit sehr großer Annäherung der Fall ist und auch vorausgesetzt wird. Im vorliegenden Fall ist P_2 eine zu vernachlässigende Größe. Die unter diesen Voraussetzungen für $p = 0{,}004$ mm berechnete Kurve ist mit A_1, die Kurve für $p = 0{,}04$ mm mit A_2 bezeichnet.

Die Kurven zeigen, daß die Verhältnisse im Vakuum ganz anders liegen als wie bei höheren Drucken, bei welchen die Kurve A_1 mit B_1 und die Kurve A_2 mit B_2 und B_3 zusammenfallen müßten. Der Abstand der A- und B-Kurven ist für $p = 0{,}004$ mm größer als wie für $p = 0{,}04$ mm, und ist ferner größer bei Wasserstoff (B_3) als bei Luft (B_2). Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit sinkendem Drucke zunimmt und bei Wasserstoff größer ist als bei Luft, so liegt es nahe anzunehmen, daß die beobachteten Unterschiede in den Diffusionsgesetzen selbst begründet sind. Wir wollen deswegen sehen, ob es möglich ist, die Diffusionskonstante des Quecksilberdampfes gegen Luft und Wasserstoff aus diesen Versuchen zu berechnen.

c) Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten im Vakuum.

Mit Stephan setzen wir für das durch den Diffusionswiderstand erzeugte Druckgefälle:

14) $$\frac{dp}{dx} = -\frac{dP}{dx} = \frac{pP(u - u')}{D \cdot 760}$$

u ist die Geschwindigkeit des strömenden Quecksilberdampfes vom Druck P, u' ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gases vom Druck p. In unserem speziellen Falle ist $u' = 0$. Die Größe dP ist der Anteil vom Druckabfall des Quecksilberdampfes, welcher dem Diffusionswiderstand zuzuschreiben ist. dp ist der entsprechende Druckabfall im Gase. D ist die auf Atmosphärendruck bezogene Diffusionskonstante. Die Drucke sind in Millimeter-Quecksilbersäule einzuführen.

Bezeichnen wir mit g die Gewichtsmenge des per Sekunde durch den Querschnitt q des Rohres fließenden Quecksilberdampfes, so gilt für die mittlere Geschwindigkeit u des Quecksilberdampfes die Beziehung:

$$u = g \frac{RT}{MqP}$$

wenn $R = 62400$ die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht des Dampfes ist. Setzen wir diesen Wert für u in Gleichung 14 ein, so erhalten wir:

$$\frac{dp}{p} = \frac{gRT}{760DqM} dx$$

Integrieren wir diese Gleichung zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = L$, denen die Werte $p = p_1$ und $p = p_2$ entsprechen, so erhalten wir die Gleichung:

15) $$\text{lgnat} \frac{p_2}{p_1} = \frac{gRTL}{760DqM}$$

Führen wir Briggsche Logarithmen ein, so ist für $\frac{p_1}{p_2} = k$

16) $$D = \frac{RTL}{760 \cdot 2{,}303 \cdot Mq} \cdot \frac{g}{\log 1/k}$$

In unserem Fall war $M = 200{,}4$; $T = 413$; $L = 20$ cm $q = 0{,}71$ qcm.

Zur Berechnung von D fehlt uns demnach noch die Kenntnis der Werte für g. Diese wurden in der Weise bestimmt, daß wie bei den Diffusionsversuchen der Asbestmantel auf 140^0 erhitzt und das Quecksilber während einer bestimmten Zeit von m bis n (Fig. 5) gehoben wurde. Das in Eis gekühlte Gefäß C war für diese Versuche mit einem abnehmbaren Schliff versehen, so daß die bei jedem Versuche kondensierte Quecksilbermenge gewogen werden konnte. Auf diese Weise erhielt ich bei der Temperatur t die Werte der Tabelle VII.

Tabelle VII.

t	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0	110^0	120^0
g' (beobachtet)	0,00004	0,000087	0,000165	0,00032	0,0007	0,0013	0,0025
g' (berechnet)	0,000043	0,000086	0,000164	0,00033	0,00065	0,0013	0,0027

Die Werte von g' sind berechnet nach der empirischen Formel:

$$g' = (0{,}0016 + 0{,}0024 \cdot P)\, P$$

wenn P die nach der Hertzschen Formel berechnete Dampfspannung des Quecksilbers bei der Temperatur t ist.

Bei diesen Versuchen war die Apparatur hoch evakuiert. Bei obigen Diffusionsversuchen war g kleiner infolge des Diffusionswiderstandes in dem stagnierenden Gase. Wir haben deswegen von dem Überdruck P des Dampfes den Diffusionsgegendruck $P_1 - P_2$ zu subtrahieren. Nach Gleichung 14 ist $P_1 - P_2 = p_2 - p_1$, also entgegengesetzt gleich dem im Gase erzeugten Druckunterschied. Beachten wir, daß $\frac{p_1}{p_2} = k$ ist, so haben wir für Gleichung 16 g zu berechnen nach der Formel:

17) $$g = (0{,}0016 + 0{,}0024 \cdot P) \cdot [P - p_2\,(1 - k)].$$

In den Tabellen IV, V und VI sind die Werte für g und D nach den Gleichungen 17 und 16 berechnet. Die Tabellen zeigen uns, daß für verschiedene Werte von k die Werte für D konstant sind. Wegen der Schwierigkeit, die oberen und unteren Grenzwerte für k zu messen, sind die zugehörigen Werte für D auszuschließen. Ferner ist zu bemerken, daß wegen des geringen Abstandes der Kurven A und B die nach dieser Methode bei Luft von $0{,}04$ mm Druck gemessenen Werte für D weniger genau ausfallen als in den beiden andern Fällen. Tatsächlich zeigen die Werte für D in Tabelle V eine geringere Konstanz als in den Tabellen IV und VI.

Nach den Tabellen in Winkelmanns Handbuch der Physik ist die Diffusionskonstante der Gase und Dämpfe in Wasserstoff in Mittel $3{,}9$mal so groß als die Diffusionskonstante derselben Gase und Dämpfe in Luft. So hat diese Zahl bei Kohlensäure den Wert 4, bei Sauerstoff den Wert $3{,}75$, bei Äther den Wert $3{,}85$, bei Isobuttersäureamylester den Wert $4{,}05$. Wir dürfen also annehmen, daß bei Quecksilber die Zahl denselben Wert hat. Dividieren wir den bei Wasserstoff gefundenen Mittelwert $D = 0{,}66$ durch $3{,}9$, so erhalten wir $D = 0{,}17$. Dieser Wert stimmt mit dem direkt in Luft bei demselben Druck beobachteten, sich aus Tabelle III ergebenden Mittelwert $D = 0{,}18$ befriedigend überein.

Der bei 10mal kleinerem Luftdruck gefundene Mittelwert $D = 0{,}23$ weicht von den beiden andern Werten mehr ab, als wie durch Beobachtungsfehler zu erklären wäre. Es ist indes zu bedenken, daß bei diesem Versuch die freie Weglänge größer als 2 cm

war und daß die Diffusionsröhre *20* cm lang ist, daß also beide Größen von vergleichbarer Größenordnung sind.

Nach den Berechnungen von KUNDT und WARBURG nimmt der innere Reibungswiderstand der Gase ab, wenn die freie Weglänge der Moleküle vergleichbar wird mit den Rohrdimensionen. Wenn nach diesen Versuchen bei den niedersten Drucken auch der Diffusionswiderstand abnimmt, also D zunimmt, so wird das verständlich, wenn man bedenkt, daß vom molekulartheoretischen Standpunkt aus innerer Reibungswiderstand und Diffusionswiderstand korrespondierende Erscheinungen sind.

Da ich in der Literatur über die Diffusionskonstante des Quecksilbers keine Angaben fand, bestimmte ich zur Kontrolle die Diffusion des Quecksilberdampfes in Luft von Atmosphärendruck nach der WINKELMANNschen Methode. Ein einseitig zugeschmolzenes Röhrchen von *0,3* mm Durchmesser wurde so weit mit Quecksilber gefüllt, daß die Luftsäule über dem Quecksilber am offenen Ende die Länge $L = 0{,}7$ cm hatte. Zusammen mit einem Thermometer wurde dieses Röhrchen in ein Messingrohr von *2* cm Durchmesser und *20* cm Länge gebracht, das mit einem Asbestmantel umkleidet und Nickelindraht umwunden war und elektrisch auf *200°* erwärmt wurde. Die Röhre war unterhalb des Diffusionsröhrchens offen und oben durch Asbestscheiben verschlossen. Das Röhrchen wurde mehrere Stunden in dem Heizrohr gelassen und die Verkürzung des Quecksilberfadens infolge der Verdunstung mittels eines ZEISSschen Okularmikrometers bestimmt.

Damit bei diesem Versuch die Diffusionskonstante theoretisch in gleicher Weise definiert ist wie bei den obigen Versuchen, leitete ich zur Berechnung von D aus Gleichung 14 die Gleichung ab:

$$D = \frac{h\,s\,R\,T\left(B - \frac{P}{2}\right)L}{t\,M\,760\,P}$$

worin s das spezifische Gewicht des Quecksilbers, $R = 62400$ die Gaskonstante, T die absolute Temperatur bei diesem Versuche, M das Molekulargewicht des Quecksilberdampfes, P den Dampfdruck des Quecksilbers bei der absoluten Temperatur T, B den Barometerstand in Millimeter, h die Verkürzung des Quecksilberfadens in Zentimeter, t die Versuchsdauer in Sekunden und L die mittlere Länge der Diffusionsluftsäule bei der Temperatur T in Zentimeter bedeutet. Nach dieser Methode erhielt ich bei *200°* den Wert $D = 0{,}32$.

Setzen wir die Diffusionskonstante dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional, so erhalten wir für 140^0 den Wert $D = 0{,}244$, also einen größeren Wert als wie bei den obigen Versuchen. Der oben beobachtete Wert $D = 0{,}175$ würde der Temperatur 77^0 entsprechen. Durch eine einfache Überschlagsrechnung läßt sich indes zeigen, daß durch die Abkühlung des Quecksilberdampfes im Diffusionsrohr infolge der Ausdehnung diese Unterschiede nicht erzeugt sein können. Dieselben sind vielmehr auf Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung und ferner darauf zurückzuführen, daß auch in dem Kühlgefäß C die Luft durch den strömenden Dampf zurückgedrängt wird. Die Richtigkeit der relativen Werte wird durch diese Fehlerquellen in keiner Weise beeinflußt, und die Versuchsanordnung erfüllt vollständig ihre gestellte Aufgabe. Diese neue Methode wird sich auch zur genauen absoluten Bestimmung der Diffusionskonstante im Vakuum eignen, wenn man einen guten Thermostaten und ein längeres und engeres Diffusionsrohr verwendet.

d) Resultate allgemeiner Art.

Die Versuche nach dieser neuen Methode zeigen, daß die nach Gleichung 14 definierte Konstante D unabhängig von den bei diesen Versuchen stark variierenden Total- und Partialdrucken ist, daß die Gleichung 14 die wahre Grundlage für die Diffusionstheorie[1] der Gase bildet.

Bei der Beurteilung der Diffusionsvorgänge im Vakuum haben wir demnach von Gleichung 14 auszugehen.

Setzen wir in Gleichung 15 für g, wenn r der Radius der Röhre ist und die Größe a den Koeffizienten der inneren Reibung und b der äußeren Reibung des Dampfes enthält, den Wert ein:

$$g = \frac{M}{RTL}\left(ar^4\frac{P_1 + P_2}{2} + br^3\right)(P_1 - P_2 + p_1 - p_2)$$

so erhalten wir die Gleichung:

18) $$p_1 + P_1 = p_2 + P_2 + \frac{D\,760\pi \operatorname{lgnat}\frac{p_2}{p_1}}{r\left(ar\frac{P_1 + P_2}{2} + b\right)}$$

Die Gleichung zeigt, daß auch bei Atmosphärendruck Gleichung 13 nicht streng erfüllt sein kann, es müßte denn $D = 0$ sein.

[1] Vgl. Winkelmann, Handbuch der Physik. Kapitel über Diffusion der Gase.

Die Methoden zur Bestimmung des Siedepunktes oder der Spannkraft gesättigter Dämpfe beruhen auf der Annahme, daß Gleichung 13 zu Recht besteht, daß also ein Gleichgewicht zwischen den Totaldrucken besteht. Die Gleichung 18 zeigt, daß diese Voraussetzung mit um so größerer Annäherung erfüllt ist, je größer $\frac{P_1 + P_2}{2}$ und je größer r ist. Daß die Siedepunktsmethode bei großen Drucken, z. B. Atmosphärendruck, brauchbare Werte liefert, ist bekannt. Damit die Methode auch bei stark verminderten Drucken mit Hilfe der sog. künstlichen Atmosphäre brauchbare Werte liefert, muß, wie aus Gleichung 18 hervorgeht, r groß sein, d. h. das Verbindungsrohr zwischen Siedegefäß und Rückflußkühler muß möglichst weit sein.

Ist r sehr klein, so gilt Gleichung 13 nicht mehr und ein Gleichgewicht zwischen den Totaldrucken ist nicht mehr vorhanden. Wir bekommen die Verhältnisse, wie sie bei der Transpiration und Atmolyse durch feste Scheidewände mit kleinen Poren, z. B. eine Tonzelle, bekannt sind. Das Glied mit a verschwindet, und die hindurchtretenden Mengen sind proportional b, also ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der Dichte. Die Bewegung der Gase richtet sich nicht mehr nach dem Totaldruck, sondern nach den Partialdrucken. Wesentlich ist nur, daß r klein ist. Die Dicke der Tonzelle ist ohne Bedeutung für die Atmolyse.

Ist $\frac{P_1 + P_2}{2}$ sehr klein, so zeigt Gleichung 18, daß im Vakuum, auch wenn r groß ist, d. h. bei gewöhnlichen Leitungsröhren dieselben Verhältnisse bezüglich der Transpiration und Atmolyse bestehen müssen, wie sie in höheren Drucken bei porösen Membranen beobachtet werden. Verschwindet dann das a enthaltende Glied, und vernachlässigen wir den Diffusionsgegendruck $p_2 - p_1$ und den kleineren Druck P_2, so können wir Gleichung 18 in der Form schreiben:

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{\frac{bPr}{760\pi D}} = 1 + \frac{bPr}{1!\,760\pi D} + \frac{1}{2!}\left(\frac{bPr}{760\pi D}\right)^2 + \cdots$$

Für Quecksilberdampf von 18^0 ist $b = 36600$ und $P = 0{,}001$ mm. Für die Diffusionskonstante von Quecksilberdampf gegen Luft geben uns die obigen Messungen für 18^0 den Wert $D = 0{,}12$. Setzen wir diese Werte ein und berücksichtigen wir nur das erste Glied der Reihe, so erhalten wir die Gleichung:

19) $$\frac{p_2}{p_1} = 1 + 0{,}13 \cdot r$$

Ist also z. B. ein Mac Leod durch ein Rohr von dem Radius $r = 0{,}4$ cm verbunden mit einem in flüssiger Luft befindlichen Absorptionsgefäß, so ist der Partialdruck p_2 der Luft in dem an das Kühlgefäß angeschlossenen Rezipienten nach Gleichung 19 um rund 5% größer als der Partialdruck p_1 der Luft in dem Mac Leod[1].

Ersetzen wir das Mac Leod durch eine Quecksilberluftpumpe, so ist ebenfalls der Partialdruck der Luft in dem Rezipienten um 5% größer als in dem Toricellischen Vakuum der Quecksilberluftpumpe.

Bei Wasserstoff ist der Unterschied viermal so klein. Ist z. B. der Partialdruck des Wasserstoffes in der Quecksilberluftpumpe *0,00001* mm, so ist der Partialdruck im Rezipienten gleich *0,0000101* mm. Der Totaldruck in der Pumpe ist um den Partialdruck des Quecksilberdampfes vermehrt, ist also $p = 0{,}00101$ mm. Im Rezipienten können wir den Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes gegenüber diesen Zahlen vernachlässigen. Der Totaldruck in dem Rezipienten ist gleich dem Partialdruck des Wasserstoffes, also $p = 0{,}0000101$ mm. Der Totaldruck in der Pumpe ist somit *100* mal so groß als wie der Totaldruck in dem daran angeschlossenen Rezipienten[2].

[1] Soll der gemessene Partialdruck im Mac Leod mit dem Totaldruck jenseits des Kühlers genau übereinstimmen, so muß r klein sein. Das bringt die Unbequemlichkeit, daß der Druckausgleich sehr langsam erfolgt. Man umgeht die Schwierigkeit, wenn man die Tatsache ausnützt, daß die Länge des engen Rohres keine Rolle spielt und das weite Leitungsrohr dicht bei dem Absorptionsgefäß durch eine dünne Wand aus Glas oder Platin versperrt, in der ein kleines Loch ist. Ist das Loch z. B. *0,2* mm weit, so gibt das Mac Leodsche Manometer bei Luft nur um *0,1* % zu kleine Werte. Der Druckausgleich wird durch diese kleine Öffnung wegen ihrer Kürze nur wenig gestört. Dabei ist aber dafür zu sorgen, daß in dem Zuleitungsrohr keine Strömung des Quecksilberdampfes zur Blende hin besteht. Dies ist erreicht, wenn sich in unmittelbarer Nähe der Blende verdampfendes Quecksilber im Rohr befindet.

[2] Im Zusammenhang hiermit sei noch die merkwürdige Beobachtung bei Ölluftpumpen erwähnt, daß in den angeschlossenen elektrischen Röhren die Form der Entladung einem niedrigeren Druck entspricht als wie der Spannkraft des Öldampfes. Die Erklärung dafür ist darin zu suchen, daß die Verhältnisse die gleichen sind, wie sie hier bei Quecksilberluftpumpen beschrieben wurden. Nur wird der Öldampf hier nicht absorbiert, sondern durch die elektrische Entladung zersetzt. Der sich bildende Kohlenstoff schwärzt die Glaswand und der entstehende Wasserstoff wird von der Pumpe weggesogen. Der stationäre Druckzustand ist erreicht, wenn ebensoviel im Öldampf chemisch gebundener Wasserstoff zur Entladungsröhre strömt, wie freier Wasserstoff wieder zur Pumpe zurückgesogen wird.

Damit ist gezeigt, daß man auch dann mit einer Quecksilberluftpumpe Vakua erzeugen und mit dem Mac Leod Drucke messen kann, wenn der Totaldruck in dem evakuierten Raum bedeutend kleiner ist als die Spannkraft des Quecksilberdampfes. Die oben zitierte Behauptung aus dem Lehrbuch von Müller-Pouillet ist hiermit widerlegt.

3. Die Messung sehr kleiner Gas- und Dampfdrucke.

a) Das Spiegelmanometer.

Zunächst mußte versucht werden, in welcher Weise die niederen Drucke zur Bestimmung der äußeren Reibung am besten gemessen werden. In Kapitel 1 hatten wir die Drucke indirekt nach dem Kompressionsverfahren gemessen. Welche Vorteile eine direkte Druckmessung bringt, suchte ich festzustellen, indem ich die Empfindlichkeit des Rayleighschen[1] Manometers vergrößerte. Ebenso wie Paschen und Hering[2] bestimmte ich die Hebung des Niveaus von nur einem Manometer-Schenkel. Um die Hebung möglichst genau zu bestimmen, benutzte ich ein auf der Quecksilberoberfläche schwimmendes Glimmerblättchen, das bei seiner Vertikalbewegung durch einfache Hebelwirkung einen Spiegel drehte. Bei *10* mm Skalen Abstand entsprach eine Hebung des Blättchens um *0,00001* mm einem Ausschlag von $^1/_5$ mm. Bei dieser Empfindlichkeit war infolge der nie zur Ruhe kommenden Erschütterungen das Gesichtsfeld der Skala dauernd verschwommen. Es zeigte sich, daß in dieser Weise eine Druckmessung genauer als *0,001* mm, das ist ungefähr der mit einem solchen Instrument bisher erreichte Genauigkeitsgrad, wegen der Kapillarwellen ausgeschlossen war.

Schließlich gelang es doch, durch einen einfachen Kunstgriff diesen Mißstand zu beseitigen, indem mittels eines unter die Quecksilberoberfläche reichenden Armes *A* (Fig. 7) die Bewegungen durch einen in dem Quecksilber befindlichen Platinflügel *P* gedämpft wurden. Die beiden Stellen, an welchen *A* in die Quecksilberoberfläche eintauchte, fielen mit den Drehpunkten des Instrumentes in eine Linie. *S* ist der Spiegel und *B* ein schmaler mit drei Spitzen versehener Balken, dessen beiden äußeren Spitzen *a* und *b* auf den

[1] Rayleigh, Zeitschrift für physikalische Chemie 37 (1901) S. 716. Scheel und Heuse, Annalen der Physik 29 (1909) S. 727.

[2] Hering, Annalen der Physik 21 (1906) S. 320.

am Gehäuse befindlichen Pfannen ruhen. Die mittlere Spitze c ist aus der Richtung der äußeren Spitzen a und b um zirka *1* mm versetzt und ruht auf dem Glimmerblättchen G, das auf der Quecksilberoberfläche schwimmt. Das Glasgehäuse C ist oben durch eine aufgeschliffene und aufgekittete Platte D geschlossen.

Bei der Füllung des Apparates mit Quecksilber war vor allem darauf zu achten, daß das störende Anhaften von Gasbläschen an den im Quecksilber befindlichen Apparatteilchen vermieden wurde. Zu diesem Zwecke wurde das ganze Instrument bei m und n evakuiert. Dann wurde durch den Hahn H das Quecksilber langsam eingelassen.

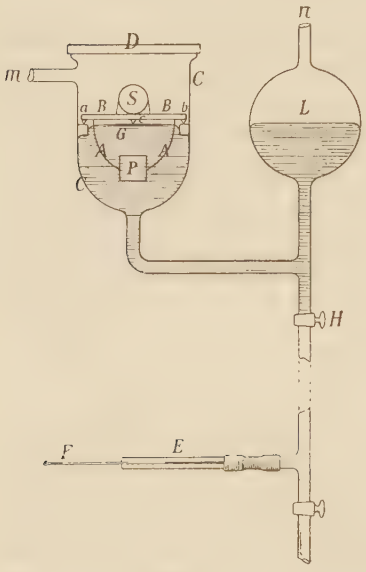

Fig. 7.

Zur Messung wurde m durch einen Barometerverschluß geschlossen. Der Raum, in dem der Druck gemessen werden sollte, war an n angeschlossen.

Um den Apparat zu eichen, befand sich unterhalb der Quecksilberoberfläche, in einem Abstand, der etwas größer als Barometerlänge war, eine Kapillare E, in welcher durch einen Draht F das Quecksilber zurückgeschoben werden konnte. Ist q der Querschnitt der Kapillare, Q die Summe der Querschnitte in den Gefäßen C und L, und verschieben wir den Stempel F um s mm, so wird dadurch die Quecksilberoberfläche um $s\,\frac{q}{Q}$ mm gehoben. Bestimmt man gleichzeitig den Skalenausschlag des Instrumentes, so hat man den Reduktionsfaktor. Der Versuch zeigte, daß bei diesem Instrument ein Skalenteil (Doppelmillimeter) einer Drucksteigerung bei n um *0,00018* mm entsprach. *0,1* Skalenteil konnte noch bequem abgelesen werden.

Die Empfindlichkeit gegen Erschütterungen war durch den beschriebenen Kunstgriff sehr reduziert; dafür war das Intsrument jetzt gegen Temperaturänderungen sehr empfindlich geworden, indem die Wärme-Konvektionsströmungen im Quecksilber den Platin-

dämpfer bewegten. Durch Einpacken in Watte wurde auch diesem Fehler abgeholfen.

b) Beobachtungen mit dem Spiegelmanometer.

Ich verwendete dieses Spiegelmanometer zunächst, um den Dampfdruck des sog. Ramsayfettes[1] zu messen. In der Versuchsanordnung (Fig. 8) befindet sich in der Röhre bei *a* das Ramsayfett. Die Röhre *b* taucht in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther. Die ganze Apparatur wurde mit meiner rotierenden Pumpe auf *0,00003* mm evakuiert und dann durch den Barometerverschluß *C* geschlossen. War das Quecksilber bei dem Barometerverschluß *A* gesenkt, bei *B* gehoben, so erfüllten die Dämpfe des Ramsayfettes die Apparatur. Wurde dann *A* gehoben und *B* gesenkt, so kondensierten die Dämpfe in *b* bis auf einen zu vernachlässigenden Betrag. Die Differenzen der Einstellungen in beiden Fällen geben dann die Dampfspannung.

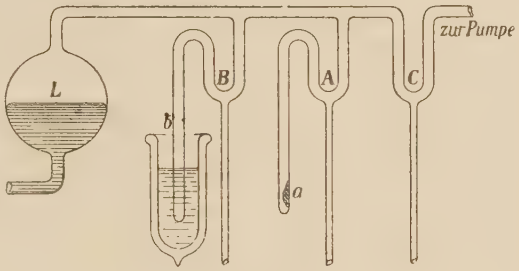

Fig. 8.

Für das Ramsayfett fand ich in dieser Weise für die Dampfspannung bei Zimmertemperatur *0,00009* mm. Darauf schmolz ich durch Erwärmen des Röhrchens *a* das Gummifett. Durch die hierbei abgegebenen Gase stieg der Druck auf *0,2* mm. Die Gase wurden abgesogen und die Messung des Dampfdruckes gab für das warme Gummifett zuerst den Wert *0,00011* mm und dann den Wert *0,00007* mm, wenn das Fett abgekühlt, aber noch durchsichtig war. War das Fett zu einer undurchsichtigen Masse erstarrt, so war mit dieser Einrichtung ein Dampfdruck überhaupt nicht mehr bestimmbar. Eine Erklärung ist möglicherweise darin zu sehen, daß bei der Erwärmung die verdampfende Oberfläche ein Gummihäutchen zurückgelassen hat, was bei Zimmertemperatur die weitere Verdampfung verhindert.

Analoge Versuche mit dem sog. Vakuumöl gaben merkwürdigerweise ebenfalls Werte von der Größenordnung *0,0001* mm,

[1] Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 24.

also einen etwa *100*fach kleineren Wert wie NUTTING ihn bestimmt hat. Eine Erklärung scheint mir dadurch gegeben, daß das Glasrohr zwischen *A* und *L* 3 m Länge hatte und daß offenbar die Dämpfe gar nicht von *A* bis *L* gelangen konnten, sondern an der Glaswand des Rohres unter Bildung von Seife absorbiert wurden. Wir hätten dann nicht die Dampfspannung des Öles, sondern die der Seife gemessen. Jedenfalls zeigte das Verbindungsrohr beim Erhitzen nach diesem Versuch innen einen weißen Belag.

c) Die Dampfdruckwage.

Die Versuche in Kapitel 3b zeigen, daß bei der Verdampfung im Vakuum erhebliche Komplikationen eintreten können. In Anbetracht dessen, daß die Verdampfung des Quecksilbers nach den Untersuchungen in Kap. 2 die Messung der Gasdrucke in unserem Fall beeinflussen muß, schien es mir notwendig, die Spannkraft des Quecksilberdampfes im Vakuum bei Zimmertemperatur direkt zu messen. Die Versuche im letzten Kapitel haben gezeigt, daß das Siedeverfahren mit der künstlichen Atmosphäre bei sehr niedrigen Drucken nicht mehr brauchbar ist. Es schien mir nicht ausgeschlossen, gute Resultate zu erhalten, wenn man den Druck der Dämpfe, statt auf die Luft, auf einen frei beweglichen, mechanischen Kolben wirken läßt. Von diesem Gedanken ausgehend, konstruierte ich die Druckwage Fig. 9.

Auf dem Rohr *A* ist ein Schliff *Q* mit dem Kühlrohr *K* aufgesetzt, das mit fester Kohlensäure und Äther gefüllt wird. *H* ist ein Kolben, der an zwei Schneiden *S* hängt, die ihrerseits in den Pfannen *P* ruhen und einen Zeiger *Z* tragen. Die Bewegung des Zeigers wird durch ein Okularmikrometer gemessen. Senkrecht auf dem Rohr *A* sitzt das Rohr *B*. In einem Ansatz des Rohres *B* befindet sich bei *a* das verdampfende Quecksilber. In *B* sind die Rohre *C* und *M* verschiebbar. *C* hat bei *O* eine Öffnung und das mit *C* verbundene Rohr *M* enthält ein Eisenstück. Durch eine über *B* geschobene Spule *s* kann *C* und *M* durch elektromagnetische Kräfte verschoben werden.

Ist *M* zurückgezogen, wie dies die Zeichnung Fig. 9 zeigt, so ist das Quecksilber bei *a* durch die Röhre *C* zugedeckt. Der Kolben *H* befindet sich frei im Rohre *A* und der Zeiger *Z* gibt uns die Nullstellung. Wird das Rohr *C* nach links geschoben, so treten die Quecksilberdämpfe durch die Öffnung *O* an die eine Seite des Kolbens *H*. Der dadurch erzeugte Ausschlag des Zeigers *Z*

wird gemessen. Der ganze Apparat ist dabei so hoch wie möglich evakuiert. Ein am Ende des Zeigers angebrachtes Eisenstückchen dient dazu, um von außen durch passendes Öffnen und Schließen eines Elektromagneten die Schwingungen zu dämpfen.

Der Ausschlag ist um so größer, je mehr das Rohr C den Kolben H bedeckt. Der Ausschlag, welcher einer unendlich großen Überdeckung von C und H entspricht, gibt uns den gesuchten Dampfdruck. Die Überdeckung wird mit Hilfe einer an C befindlichen Marke an der Skala L abgelesen. Um den Grenzwert zu

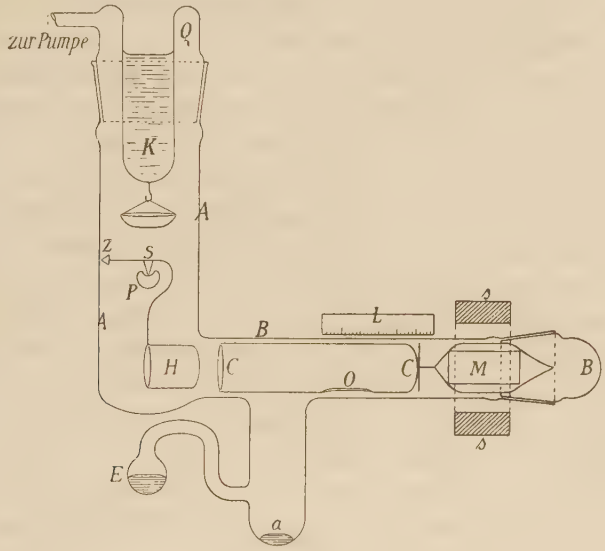

Fig. 9.

finden, betrachtete ich die Funktion, welche die Abhängigkeit des Ausschlages Z von der Lage der Röhre C darstellt, als eine gleichseitige Hyperbel. Aus drei Beobachtungen, welche drei an L gemessenen Überdeckungen entsprechen, läßt sich dann der asymptotische Grenzwert nach einer einfachen Formel extrapolieren. Dividiert man den so extrapolierten Ausschlag durch die Empfindlichkeit der Wage, die auf Belastung eines Hebelarmes gleich dem Abstand der Kolbenmitte von der Unterstützungslinie der Wage reduziert ist, und durch den mittleren Querschnitt des Kolbens H und der Röhre C, so erhält man den gesuchten Dampfdruck. Den Dampfdruck bei -80° bei K kann man in unserem Falle vernachlässigen.

d) Messung des Sättigungsdruckes des Quecksilberdampfes bei Zimmertemperatur mit der Dampfdruckwage.

Nach der beschriebenen Methode erhielt ich für den Dampfdruck des Quecksilbers bei *14,5°* den Wert *0,00068*; bei *15,0°* den Wert *0,00074*; bei *19,5°* den Wert *0,0012* und bei *21°* den Wert *0,0013*. Pfaundler hat bei *15°* den Wert *0,00081* erhalten, Morley bei *16°* den Wert *0,001*. Knudsen[1] bestimmte neuerdings nach seiner offenbar sehr genauen Effusionsmethode den Dampfdruck bei *19,6°* zu *0,001138*, bei *19,9°* zu *0,001165* mm. Die Übereinstimmung dieser Werte unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Temperatur ist befriedigend.

Bei meinen Versuchen machte ich eine überraschende Beobachtung, als ich Zimmerluft eingelassen hatte, um etwas an dem Wagbalken zu ändern, und dann wieder messen wollte. Der Zeiger *Z* zeigte überhaupt keinen meßbaren Ausschlag. Allmählich wuchs der Ausschlag und die Einstellung entsprach bei der äußersten Linksstellung des Rohres *C* einem Druck von *0,00007* mm, trotzdem das Quecksilber Zimmertemperatur hatte. Derselbe Quecksilbertropfen hatte zwei Tage vor diesem Versuche den Wert *0,0013* gegeben. Offenbar hatte die Quecksilberoberfläche durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft sich mit einer unsichtbaren Schicht bedeckt, welche die Verdampfung hinderte. Erst durch Erwärmung des Tropfens auf *50°* wurde die Schicht durchbrochen. Das Quecksilber destillierte in feinen Tröpfchen an die Wandung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden dann wieder die normalen Werte erhalten. Man erkennt daraus, daß man bei diesen sehr niederen Drucken stets mit dem Umstand zu rechnen hat, daß die Verdampfung verzögert sein kann[2].

Um den Dampfdruck bei *0°* messen zu können, wurde die Wage etwas empfindlicher gestellt und außerdem an den beiden konzentrischen, gegenüberstehenden Flächen von *H* und *C* Platinmäntel befestigt und diese vor jeder Versuchsreihe in gegenseitige Berührung gebracht, um Störungen durch elektrostatische Anziehung zu vermeiden. Um die Genauigkeit der Methode zu erhöhen, wurde der Abstand zwischen beiden Mänteln möglichst klein gemacht.

[1] M. Knudsen, Annalen der Physik 29 (1909) S. 184.

[2] In den Laboratorien, in denen viel mit Quecksilber gearbeitet wird, ist somit die Verdampfung der auf dem Boden verspritzten Quecksilbertröpfchen stark verzögert.

K war mit flüssiger Luft gefüllt. Außerdem wurde bei a ein Rohr mit dem Gefäß E angeschmolzen. In E befand sich Quecksilber, das vor dem Versuch durch Erwärmen von E nach a destilliert wurde. Befand sich dann E und a in Eis, so erhielt ich für die Dampfspannung den Wert *0,00019*. KNUDSEN gibt bei 0^0 den Wert *0,0001846*.

Es war bei diesen Versuchen unbedingt notwendig, das Quecksilber in Gefäß E mitzukühlen, weil sonst zu große Werte erhalten wurden. Ähnliches beobachtete ich auch bei -80^0. Wurde a zusammen mit einem Teil des aufsteigenden, zu E führenden Rohrstückes in einer Kohlensäure-Äthermischung möglichst tief eingetaucht, während E Zimmertemperatur hatte, so gab Z, wenn C ganz nach links geschoben war, Ausschläge, die einem Drucke von *0,00002* mm entsprachen. Nur wenn E gleichzeitig gekühlt wurde, nahm der Ausschlag einen verschwindend kleinen Wert an.

Durch ein auf -80^0 gekühltes U-Rohr ist es somit noch nicht möglich, die Quecksilberdämpfe so weit abzufangen, wie bei dem Sättigungsdruck des Quecksilbers bei -80^0 zu erwarten wäre. Die Ursache dieser Erscheinung liegt möglicherweise in dem Temperatursprung zwischen stark verdünnten Gasen und der Gefäßwand, indem die verdünnten Dämpfe bei der großen Geschwindigkeit, mit der sie sich durch das Rohr bewegen, nicht genügend Zeit zur Abkühlung und Kondensation haben. Will man also die Quecksilberdämpfe des Mac Leod oder der Quecksilberluftpumpe vom Rezipienten möglichst fern halten, so ist man unter allen Umständen darauf angewiesen, Mittel anzuwenden, die gleichzeitig die Bewegungsgeschwindigkeit des Dampfes verringern, indem man z. B. lange oder enge U-Röhren verwendet, die Kondensationsröhre mit Glasperlen u. dgl. füllt, oder mehrere durch lange Glasrohre hintereinander geschaltete Kühlrohre verwendet.

Verwendet man diese Vorsichtsmaßregeln bei Quecksilberpumpen, so wird durch den vergrößerten Leitungswiderstand auch die Pumpgeschwindigkeit herabgesetzt. Man wird also in diesem Falle praktischer eine Pumpe verwenden, welche überhaupt keine Dämpfe abgibt.

Diese Messungen zeigen somit, daß auch die Verdampfung und Kondensation des Quecksilbers im Vakuum von wesentlichen Komplikationen begleitet ist.

e) Steigerung der Empfindlichkeit des Mac Leodschen Manometers.

Die genaue Messung der äußeren Reibung bei den Drucken unterhalb *0,001* mm hat zur Voraussetzung, daß die Druckmessungen selbst auf 10^{-6} mm genau sind. Das oben beschriebene Spiegelmanometer hat eine Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ mm. Um die geforderte Genauigkeit zu erreichen, müßte man die Gase auf das

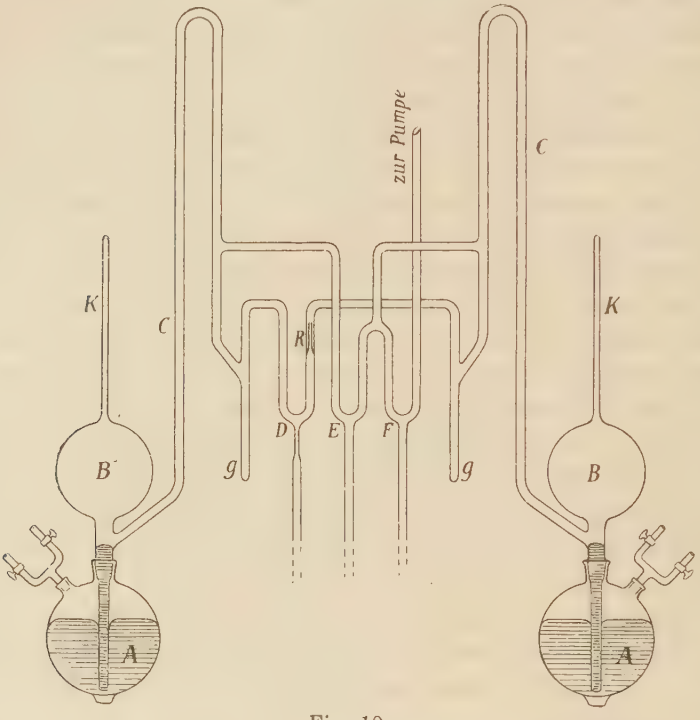

Fig. 10.

*20*fache komprimieren. Man wäre also auch bei diesem Instrument auf das Kompressionsverfahren angewiesen. Unter diesen Umständen versuchte ich, ob sich die Empfindlichkeit des einfach zu handhabenden Mac Leod nicht ebenfalls ausreichend erhöhen läßt.

Wie Fig. 10 zeigt, verwendete ich zwei übereinander angeordnete Kugeln *A* und *B*. Durch Einlassen resp. Einpressen von Luft in *A* wurde das Quecksilber nach *B* gehoben und in die Kapillare *K* getrieben. Diese Methode ermöglicht es, große Quecksilbermengen verwenden zu können. Die Kapillare war *0,35* mm

weit, der Inhalt von B war zirka *1* Liter. Ich bestimmte die erreichbare Genauigkeit durch wiederholtes Messen von G nach Gleichung 8. Der Quecksilberstand in der Kapillare und dem Steigrohr C wurde mittels eines Kathetometers abgelesen.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß die Hauptfehlerquelle bei den Messungen in den Schwankungen der kapillaren Depression liegt. Die von SCHEEL und HEUSE[1] hervorgehobene, durch Wasserdämpfe verursachte Fehlerquelle war hier gänzlich ausgeschlossen, weil die Wasserdämpfe in den dauernd in flüssiger Luft befindlichen Ansatzstücken G ausgefroren waren. Außerdem wurde bei einem Vakuum von zirka *0,00001* mm die Kugel B und die Kapillare K durch einen Gebläsebrenner erhitzt, um die Wasserhaut von der inneren Glaswand gründlich zu entfernen.

Um den Einfluß der Kapillaritätsfehler bei diesen engen Röhren möglichst klein zu machen, stellte es sich als das Beste heraus, die Luftblase in der Kapillare möglichst stark zu komprimieren, so daß z. B. die Gassäule *1—2* cm, die drückende Quecksilbersäule *50* cm lang war. Die Kapillaritätsfehler, welche die Länge der Quecksilbersäule direkt beeinflussen, machen prozentisch dann wenig aus, während die geringe Länge der Gassäule mit dem Kathetometer immer noch mit genügender Genauigkeit bestimmbar ist.

Bei derart kurzen Gassäulen bereitet die Volumenbestimmung wegen des zugeschmolzenen Endes Schwierigkeiten. Bei der Messung von G nach Gleichung 8 umging ich deshalb die Volumenbestimmung in der Weise, daß ich die beiden, an einem Mac Leod vorzunehmenden Messungen stets mit derselben Länge der Gassäule ausführte, und daß ich ferner jedesmal die Angaben beider Mac Leods miteinander verglich.

Außerdem stellte es sich als notwendig heraus, nur bei steigender Quecksilbersäule einzustellen, so daß die kapillare Depression ein Maximum ist. Das Klopfen der Kapillare hat sich bei diesen engen Röhren als durchaus unzweckmäßig erwiesen. Die Glasoberfläche neigt dabei sehr leicht dazu, sich so zu verändern, daß die Depression um ganz erhebliche Beträge geändert wird. In manchen Fällen war sogar eine Benetzung als Folge des Klopfens zu beobachten. Die so entstandenen fehlerhaften Glasstellen konnten leicht erkannt werden, indem man unter Beobachtung der Depression den Quecksilberfaden langsam sinken ließ. Es scheint, daß diese Fehler

[1] SCHEEL und HEUSE a. a. O.

durch Abscheiden von Quecksilberoxyd an der Glaswand entstehen. Immerhin entstanden ähnliche Fehler auch dann, wenn die Kapillare allzu stark erhitzt wurde.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln war die Depression bei Wasserstoff- und Stickstofffüllung stets dieselbe. Bei Sauerstofffüllung waren selbst diese Vorsichtsmaßregeln nicht ausreichend. Wenn eine Zeitlang in dieser Weise mit dem Instrument gearbeitet wurde, stellten sich bei Sauerstoff plötzlich wieder Benetzungsfehler ein. Ich verzichtete deshalb bei den definitiven Messungen auf die Beobachtungen bei Sauerstoff und beschränkte meine Messungen auf Wasserstoff und Stickstoff.

Anfänglich blieb weiter nichts übrig, als eine durch Benetzungsfehler verdorbene Kapillare abzuschneiden und durch eine neue zu ersetzen. Ein Zufall lehrte mich, daß es ein viel einfacheres Mittel gibt, die Kapillare von den durch das Klopfen etc. entstandenen fehlerhaften Stellen zu befreien, so daß sie wieder konstante Kapillaritätswerte gibt. Als nämlich durch unvorsichtiges Einlassen des Quecksilbers sich einige Tropfen abgelöst hatten und in die Kapillare geschleudert waren und ich versuchte, dieselben durch Erhitzen zu entfernen, bemerkte ich, daß die heißen Quecksilbertropfen alle Fehler an der Glaswand vollständig weggewischt hatten.

Als ich später diesen Vorgang absichtlich wiederholte, beobachtete ich noch eine Erscheinung, welche für die Beurteilung der Verwendbarkeit des Quecksilbers bei Vakuumuntersuchungen sehr wesentlich ist.

Während die Kugel *B* hoch evakuiert war, wurde ein Quecksilbertropfen in die Kapillare gesprengt. Um den Tropfen in das obere Ende der Kapillare zu schieben, wurde Wasserstoff von zirka 5 cm Druck eingelassen. Der Quecksilbertropfen wurde dann so stark erhitzt, daß durch den Dampfdruck der Tropfen nach unten geschoben wurde. Über dem Tropfen befand sich also Quecksilberdampf, unter dem Tropfen Wasserstoff. Ließ ich den Tropfen wieder erkalten, so ging er nicht mehr an das oberste Ende der Kapillare zurück, sondern es befand sich eine Gassäule darüber. Dieser Versuch zeigt, daß bei erhöhter Temperatur das Quecksilber die Eigenschaft hat, Gase zu absorbieren, resp. diffundieren zu lassen. Hätte bei Zimmertemperatur das Quecksilber dieselbe Eigenschaft, so würde es absolut unmöglich sein, dasselbe beim Mac Leod zu verwenden, weil dann das Quecksilber unter anderem atmosphärische Luft in das Gefäß aufnehmen und in das Vakuum

verschleppen[1] würde. Daß dies bei Zimmertemperatur nicht eintritt, scheint auf einer sekundären Verzögerung zu beruhen, vielleicht ähnlich wie die in Kap. 2d beschriebene Verzögerung der Verdampfung, vielleicht auch auf einer sehr geringen molekularen Rauigkeit der Quecksilberoberfläche.

4. Messung der äusseren Reibung bei sehr niederen Drucken.

Nachdem die in den Kap. 2 und 3 behandelten Untersuchungen die nötige Klarheit darüber verschafft hatten, in welcher Weise die Druckmessungen bei sehr niederen Drucken vorzunehmen sind, war die Möglichkeit geschaffen, eine Entscheidung über den Grenzwert der äußeren Reibung bei sehr niederen Drucken zu treffen. Ich verwendete dazu die Versuchsanordnung Fig. 10. Wegen der relativ geringen Genauigkeit, die sich bei Sauerstoff bei extrem niederen Drucken bei Verwendung des Mac Leod zeigt, verzichtete ich bei diesen Versuchen auf die Verwendung dieses Gases und beschränkte mich auf Wasserstoff und Stickstoff.

Der Wasserstoff wurde mit dem Apparat Fig. 3 hergestellt. Den Stickstoff stellte ich nach einer von den Herren Trautz und von Dechend mir freundlichst vorgeschlagenen Methode her. Eine kurz vor dem Versuch hergestellte wäßrige Lösung von Hydrazinchlorid und Eisenchlorid wird in einem evakuierten Kolben schwach erwärmt. Der Stickstoff entwickelt sich mit einer durch die Temperatur regulierbaren Geschwindigkeit und wird in die hoch evakuierte Apparatur geleitet. Die Wasserdämpfe und Salzsäuredämpfe entfernte ich, indem ich den Gasstrom durch einen auf -180^{0} abgekühlten Wattepfropfen strömen ließ. Der so entwickelte Stickstoff soll sich durch große Reinheit, namentlich Abwesenheit von Sauerstoff in freier und gebundener Form auszeichnen.

Die Strömungskapillare R (Fig. 10) hatte eine Länge von $5{,}67$ cm. Der Radius war $0{,}02064$ cm im Mittel. Die konischen

[1] Wird das Quecksilber bei Zimmertemperatur stetig und stark durchgequirlt, so zeigt sich auch hier, wie ich bei der Konstruktion meiner Quecksilberluftpumpe zuerst beobachtete, eine ähnliche Verschleppung der Gase. Es gelang mir, dieselbe damals dadurch unschädlich zu machen, daß ich die Kammern in der Trommel so anordnete, daß das Quecksilber der Hauptsache nach die hochevakuierte Trommel nicht mehr verlassen brauchte. Vgl. Physikalische Zeitschrift 6, 1905, S. 758.

Erweiterungen der Kapillare an beiden Enden wurden ausgemessen. Sie erhöhten den Strömungswiderstand für die äußere Reibung um *3* %. Die Rohransätze *g* befinden sich in flüssiger Luft zur Kondensation der Wasser- und Quecksilberdämpfe. Durch Senken des Barometerschlusses *D* wurde der Druckausgleich der beiden Gefäße *B* und *B'* durch die Kapillare *R* hindurch bewirkt. Wird das Quecksilber in *D* gesenkt, so befindet es sich in einer sehr engen Kapillare, damit durch den großen Reibungswiderstand in derselben der Spannungsabfall der nach *g* strömenden Quecksilberdämpfe möglichst groß ist. Damit ist erreicht, daß die Spannkraft der Quecksilberdämpfe bei der Kapillare *R* kleiner ist als *0,001* mm.

Durch Erhitzen der hoch evakuierten Apparatur, während die Kühler *g* sich in flüssiger Luft befanden, wurde erreicht, daß die Spannkraft der Wasserdämpfe einen verschwindend kleinen Betrag hatte. Die Kühler tauchten während aller Messungen in flüssige Luft. Die Barometerverschlüsse *E* und *F* dienten dazu, die Apparatur zu evakuieren, resp. mit einem Gas zu füllen.

Damit bei den sehr niederen Drucken, z. B. *0,0002* mm, die Gase sich nicht während des Pumpens durch Atmolyse verunreinigen können, wurde nach je einem Versuch *B* auf *0,000001* mm evakuiert. Dies bot den Vorteil, daß unabhängig davon, ob der übrig bleibende Gasrest fremde Beimischungen hatte, der Einfluß der Beimischungen auf den erhaltenen Strömungswert verschwindend klein sein mußte. Die dafür notwendige Dichtigkeit der Apparatur wurde erreicht, indem die Schliffe und Hähne in der Weise behandelt wurden, wie dies im Kap. 1b beschrieben ist.

Die sehr niedrigen Drucke von *0,000001* mm erreichte ich mit meiner rotierenden Quecksilberluftpumpe, indem ich den Hahn des Vorvakuums durch einen solchen mit sehr weiter Bohrung (*7* mm) ersetzte und durch ein kurzes weites Schlauchstück mit meiner Kapselpumpe verband. Durch den geringen Strömungswiderstand zwischen Gehäuse und Kapselpumpe wurde erreicht, daß trotz der unvermeidlichen Undichtigkeiten des Gußgehäuses der Quecksilberluftpumpe ein Vorvakuum von *0,03* bis *0,06* mm aufrecht erhalten werden konnte. Die Erfahrung hatte nämlich gezeigt, daß die komplizierten Porzellantrommeln sich nicht vollständig dicht herstellen lassen. Immerhin ist die Undichtigkeit so klein, daß das Druckverhältnis, welches sich zwischen Vorvakuum und Endvakuum beim Betrieb stationär herstellt, den Wert 10^5 erreicht. Erniedrigt man das Vorvakuum, so sinkt auch das Endvakuum in gleichem

Maße. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Trommel mit der richtigen Tourenzahl (ca. 20 Touren pro Minute) gedreht wird.

Die Werte für G wurden aus den Druckbeobachtungen nach der Gleichung 8 ausgewertet. Tabelle VIII gibt die bei Wasserstoff bei 18° gefundenen Werte. Tabelle IX gibt die bei Stickstoff bei 16° gefundenen Werte.

Tabelle VIII.

1	2	3	4	5
p	G (beob.)	Δ	G_1 (ber.)	G (ber.)
0,007	0,538	—	0,538	0,536
0,003	0,543	—	0,572	0,546
0,001	0,546	—	0,616	0,550
0,0009	0,554	+ 0,5 %	0,620	0,550
0,0008	0,555	+ 0,7 %	0,625	0,550
0,0007	0,552	+ 0,2 %	0,630	0,550
0,00055	0,546	— 0,9 %	0,640	0,550
0,0005	0,550	— 0,2 %	0,644	0,551
0,0004	0,551	0	0,653	0,551
0,00028	0,551	0	0,667	0,551
0,00026	0,554	+ 0,5 %	0,670	0,551
0,00023	0,547	— 0,7 %	0,676	0,552
0,00019	0,551	0	0,683	0,552

Tabelle IX.

1	2	3	4
p	G (beob.)	G (ber.)	Δ
0,008	0,1431	0,1423	+ 0,56 %
0,006	0,1438	0,1443	— 0,35 %
0,003	0,1473	0,1477	— 0,27 %
0,0023	0,1484	0,1485	— 0,07 %
0,0012	0,1497	0,1498	— 0,07 %
0,0006	0,1511	0,1505	+ 0,4 %
0,00046	0,1498	0,1507	— 0,6 %
0,00034	0,1516	0,1509	+ 0,47 %
0,00025	0,1511	0,1510	+ 0,07 %

Die erste Reihe gibt den Druck p, bei dem beobachtet wurde, die zweite Reihe gibt jeweils den dabei gefundenen Wert G. Man

erkennt, daß die bei den niederen Drucken gefundenen Werte annähernd konstant sind. Bildet man für die Beobachtung bei Wasserstoff den Mittelwert aus allen Beobachtungen, die unterhalb *0,001* mm angestellt wurden, so erhält man den Wert $G = 0{,}551$. Die Abweichung der Beobachtung von diesem Mittelwert gibt die dritte Reihe der Tabelle VIII in Prozenten. Man sieht, daß die Abweichungen unregelmäßig sind und im extremen Fall noch nicht *1* % erreichen. Damit ist auch praktisch gezeigt, daß unterhalb der Dampfspannung des Quecksilbers mit dem Mac Leod bei den nötigen Vorsichtsmaßregeln sehr genaue Werte erhalten werden.

Um beurteilen zu können, ob bei diesen niederen Drucken der oben gefundene Einfluß der Gashaut auf die äußere Reibung tatsächlich verschwindet, habe ich in der vierten Reihe der Tabelle VIII die Werte angegeben, wie sie sein würden, wenn bei diesen niederen Drucken die Gashaut für die äußere Reibung allein maßgebend wäre. In diesem Falle müßten die Werte G den aus Gleichung 9 resp. 23 zu entnehmenden Druckkoeffizienten aufweisen, der aus den Beobachtungen bei höheren Drucken nach Tabelle I ermittelt war. Die innere Reibung kann bei diesen Beobachtungen vernachlässigt werden. Dementsprechend sind diese Werte berechnet nach der Formel:

$$G_1 = 0{,}538 \left(1 - 0{,}1734 \log \frac{p}{0{,}007}\right)$$

Man sieht, daß die Unterschiede der so berechneten Werte mit den gefundenen Werten so außerordentlich groß sind, daß über das tatsächliche Bestehen eines Grenzwertes, wie ihn Knudsen berechnet hat, kein Zweifel besteht. Der nach der Knudsenschen Theorie berechnete absolute Wert für Wasserstoff von *18°* ist $G = 0{,}555$. Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Mittelwert $G = 0{,}551$ ist befriedigend.

Tabelle I hatte uns gezeigt, daß bei größeren Drucken G linear mit $\log p$ sich ändert. Für die größeren Drucke gilt also allgemein die Gleichung:

20) $$G = G_0 \left(1 + 2\alpha \log \frac{p}{p_1}\right)$$

Bei sehr kleinen Drucken haben wir hier gesehen, daß G konstant wird, wir also setzen können:

21) $$G = G_0$$

In einem rechtwinkligen Achsensystem mit den Koordinaten G und $\log p$ stellen diese beiden Gleichungen gerade Linien dar, welche sich bei der Ordinate $\log p_1$ schneiden.

Die Werte für G nähern sich diesen beiden Grenzwerten asymptotisch. Es liegt also nahe, G darzustellen als einen Hyperbelzweig mit den durch die Gleichungen 20 und 21 dargestellten geraden Linien als Asymptoten. G ist dann gegeben durch die Gleichung:

22) $$G = G_0 \left[1 + \alpha \left(\log \frac{p}{p_1} + \sqrt{\log^2 \frac{p}{p_1} + c^2} \right) \right]$$

Setzen wir in dieser Gleichung $p = 0{,}007$ mm, $c^2 = 0{,}126$ und $\alpha = -0{,}0869$, so genügt diese Gleichung sowohl den Beobachtungen bei großen Drucken, wie den Beobachtungen bei kleinen Drucken.

Für die Beobachtung bei kleinen Drucken setzen wir $G_0 = 0{,}5535$. Die so berechneten Werte G sind in Tabelle VIII in der Reihe 5 verzeichnet. Sie stimmen mit den beobachteten Werten G gut überein.

Für die Beobachtungen bei großen Drucken ist $G_0 = 0{,}6$ gesetzt. Die so berechneten Werte sind in Tabelle I in der achten Reihe unter b'_1 verzeichnet. Sie stimmen mit den beobachteten Werten b' ebensogut überein, wie die Werte der fünften Reihe, die nach der linearen Interpolationsformel:

23) $$b' = 0{,}3738 - 0{,}1032 \cdot \log p = 0{,}5958 \left(1 - 0{,}1734 \cdot \log \frac{p}{0{,}007}\right)$$

berechnet sind.

Vergleichen wir die Koeffizienten $0{,}5958$ und $0{,}1734$ dieser Interpolationsformel mit den oben gegebenen Koeffizienten $G_0 = 0{,}6$ und $2\alpha = 0{,}1738$ für die Asymptote (Gleichung 20), so finden wir eine sehr nahe Übereinstimmung. Die Hyperbel nähert sich sehr rasch ihren Asymptoten; die Kurve für G biegt also bei $p = 0{,}007$ mm ziemlich scharf um. Daraus erklärt es sich, warum in Tabelle I trotz des sehr großen Beobachtungsintervalles, und obwohl die Werte sich in die Nähe der Drucke erstrecken, bei denen G konstant wird, eine Abweichung von der linearen Interpolationsformel nicht zu konstatieren war.

In Tabelle IX sind ebenfalls nach der Gleichung 22 in der dritten Reihe die Werte für G berechnet, indem $G_0 = 0{,}1524$, $p_1 = 0{,}005$ und $c^2 = 0{,}288$ gesetzt ist. Der Wert für α ist aus den Beobachtungen für Wasserstoff entnommen. Die Gleichsetzung der

Druckkoeffizienten von G erscheint berechtigt, wenn man beachtet, daß die Diffusionsbeobachtungen von Graham, Christiansen u. a. durch poröse Membranen etc. bei Atmosphärendruck, also bei etwa 10^4 mal höheren Drucken gezeigt haben, daß die Durchflußzeiten gleicher Gasvolumina sich ungefähr verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten, also ebenso wie bei diesen niederen Drucken.

Die vierte Reihe der Tabelle IX gibt die Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte in Prozenten ausgedrückt. Man sieht, daß es auch bei Stickstoff bei diesen niederen Drucken möglich war, sehr genaue Werte zu erhalten. Die Beobachtungen bei Stickstoff zeigen ebenso wie die bei Wasserstoff, daß bei diesen niederen Drucken die Werte für G konstant werden. Der Mittelwert aus den Beobachtungen unterhalb *0,001* mm ist $G = 0{,}1509$. Er stimmt mit dem nach der Knudsenschen Theorie zu erwartenden Wert $G = 0{,}1482$ befriedigend überein.

Nach der Knudsenschen Theorie ist das Verhältnis der durchströmenden Menge G von Stickstoff und Wasserstoff umgekehrt gleich der Quadratwurzel aus den Dichtigkeiten der Gase, also gleich $= 0{,}267$. Entnehmen wir aus den Tabellen VIII und IX die Mittelwerte aus den Beobachtungen unterhalb *0,001* mm, so finden wir die Zahl *0,274*, also einen nur um *2,5* % größeren Wert. Daraus, daß dieser Unterschied größer ist als wie sich aus den Abweichungen der in Tabelle VIII und IX gegebenen Werten erwarten ließe, kann man nicht folgern, daß diesem Unterschied eine theoretische Bedeutung zukommt. Die Versuche zielen zur Entscheidung der vorliegenden Fragen hauptsächlich auf eine möglichst große Genauigkeit der Relativwerte unter gut definierten Verhältnissen hin, während bei den Absolutwerten die Einflüsse der Diffusion des Quecksilberdampfes zu berücksichtigen sind. Diese bewirken, wie in Kap. 2 gezeigt war, daß an der Stelle, an welcher der Quecksilberdampfdruck erniedrigt ist, d. i. bei der Strömungskapillare, der Partialdruck des Gases erhöht wird. Infolgedessen erhalten wir für G einen zu großen Wert. Der Unterschied ist bei Stickstoff wegen seiner kleineren Diffusionskonstanten größer als bei Wasserstoff. Eine exakte Berechnung ist nicht möglich, weil nach Kap. 3 d die Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers bei Zimmertemperatur erheblich herabgesetzt sein kann. Daß die Verdampfung bei diesen Versuchen ausreichend war, um einen merkbaren Diffusionseffekt zu erzeugen, war daraus zu ersehen, daß die Bestimmung des

Volumens der Apparatur aus dem Ausgleich der Drucke bei der Kommunikation mit einem bekannten Volumen meßbar verschieden ausfiel, wenn einmal Stickstoff, das andere Mal Wasserstoff verwendet wurde. Der wahrscheinlichste Wert der anzubringenden Korrektion ist der, daß der Wert von G für Stickstoff um $3\ \%$, der für Wasserstoff um $0{,}7\ \%$ zu erniedrigen ist, wodurch der genannte Unterschied nahezu ausgeglichen wird.

Die hier angeführten Versuche beweisen, daß die Knudsensche Theorie bei Drucken unterhalb $0{,}001$ mm zu Recht besteht. Bei höheren Drucken breitet sich, wie der Verfasser gezeigt hat, die Gashaut über die molekularen Unebenheiten der Wand aus, so daß der Knudsen-Effekt[1] nicht mehr zu stande kommen kann und für die äußere Reibung die Konstanten der Gashaut maßgebend werden.

5. Durch äussere Reibung verursachte Druckerscheinungen zwischen parallel bewegten Flächen.

Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß auf Grund der hydrodynamischen Theorie die inneren und äußeren Reibungsvorgänge vollständig dargestellt werden können, trotzdem die Bewegung der einzelnen Gasschichten eigentlich nur fingierte Werte sind, indem die einzelnen Gasteilchen diese Schichten mit einer viel größeren Geschwindigkeit durchqueren und verlassen, als die Bewegungsgeschwindigkeit der Schichten selbst beträgt. Daß die hydrodynamischen Begriffe, welche die Mittelwerte aus den Geschwindigkeiten der einzelnen, molekularen Gasteilchen darstellen, auch bei den höchsten, hier untersuchten Verdünnungen von Bruchteilen einer Millionstelatmosphäre noch anwendbar sind, hängt damit zusammen, daß bei diesen Verdünnungen die Anzahl der im Kubikzentimeter enthaltenen Moleküle immer noch zehn Billionen ist, und daß Mittelwerte aus einer so großen Anzahl noch eine strenge hydrodynamische Bedeutung haben müssen. Ist auch die molekulare

[1] Mit „Knudsen-Effekt“ bezeichne ich die Erscheinung, daß die Moleküle in absolut ungeordnetem Zustand entsprechend dem Maxwellschen Verteilungssatz von den Wänden reflektiert werden, welche Erscheinung nach Knudsen die Grundlage für die Berechnung der Transpiration, Thermodiffusion, des Radiometereffektes etc. ist. Die von Knudsen für den obigen Grenzwert G_0 vorgeschlagene Bezeichnung „Molekularströmung“ ist nicht eindeutig und daher nicht empfehlenswert, weil im hohen Vakuum alle Strömungen, wie die Effusion und Thermodiffusion, mit gleichem Recht auch als „Molekularströmungen“ zu bezeichnen sind.

Theorie der Reibung heuristisch wertvoller, wie die Maxwellsche Theorie der inneren Reibung, die Kundt-Warburgsche Theorie der Gleitung und der Knudsen-Effekt so glänzend zeigen, so hat sich doch die hydrodynamische Theorie hier als Anhaltspunkt zur Kritik sehr wertvoll erwiesen, indem es an Hand derselben möglich war, gewisse Unrichtigkeiten aufzudecken, zu denen die molekulare Theorie geführt hatte, und den Einfluß der Gashaut auf die äußere Reibung zu finden.

Wir wollen jetzt die hydrodynamische Theorie verwenden, um zu untersuchen, welche Erscheinungen in dem verdünnten Gase auftreten, wenn die begrenzenden Wände sich in ihrer eigenen Fläche gegenseitig zueinander verschieben.

a) Allgemeine Theorie.

Bewegt sich das Gas in der Richtung der positiven x-Achse mit der Geschwindigkeit u und steigt der hydrostatische Druck in derselben Richtung, so gilt die Gleichung:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dp}{dx}$$

wenn η der Koeffizient der inneren Reibung ist und das Geschwindigkeitsgefälle in der Richtung der y-Achse gleich Null ist. Ist auch, was wir in erster Annäherung gut annehmen dürfen, p unabhängig von x, so erhalten wir durch Integration die Gleichung:

24) $$u = \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx} \frac{z^2}{2} + c_1 z + c_2$$

Das Gas sei durch zwei zur xy-Ebene parallele Flächen begrenzt, die von der xy-Ebene den Abstand $z = + \frac{h}{2}$ und $z = - \frac{h}{2}$ haben. Bewegt sich an der oberen Begrenzungsfläche das Gas mit der Geschwindigkeit u'_1, während sich die Begrenzungsfläche selbst in der gleichen Richtung, also auch in ihrer eigenen Ebene, mit der Geschwindigkeit u_1 bewegt, so wird iofolge der äußeren Reibung auf die Gasschicht die Kraft ausgeübt:

$$R'_1 = - \varepsilon f (u'_1 - u_1)$$

wenn ε der Koeffizient der äußeren Reibung und f die reibende Fläche ist.

Nach dem Newtonschen Reibungsgesetz wird infolge der inneren Reibung auf die Gasschicht an der oberen Grenze die Kraft ausgeübt:

$$R_1 = -\eta f \frac{d u'_1}{dz}$$

und entsprechend auf die Gasschicht an der unteren Begrenzungsfläche:

$$R_2 = +\eta f \frac{d u'_2}{dz}$$

Die Summe der inneren und äußeren Reibungskräfte ist gleich Null. Somit ist für die obere Begrenzungsfläche für $z = +\frac{h}{2}$

$$\varepsilon (u'_1 + u_1) + \eta \frac{d u'_1}{dz} = 0$$

und für die untere Begrenzungsfläche für $z = -\frac{h}{2}$

$$\varepsilon (u'_2 - u_2) - \eta \frac{d u'_2}{dz} = 0$$

Setzen wir für u'_1 und u'_2 die Werte ein, die sich aus Gleichung 24 für $z = +\frac{h}{2}$ und $z = -\frac{h}{2}$ ergeben, so ist:

$$\varepsilon \left(\frac{dp}{dx} \frac{h^2}{8\eta} + c_1 \frac{h}{2} + c_2 - u_1 \right) + \eta \left(\frac{dp}{dx} \frac{h}{2\eta} + c_1 \right) = 0$$

und:

$$\varepsilon \left(\frac{dp}{dx} \frac{h^2}{8\eta} - c_1 \frac{h}{2} + c_2 - u_2 \right) + \eta \left(\frac{dp}{dx} \frac{h}{2\eta} - c_1 \right) = 0$$

und hieraus:

$$c_1 = \frac{u_1 - u_2}{2\frac{\eta}{\varepsilon} + h}$$

$$c_2 = \frac{u_1 + u_2}{2} - \frac{dp}{dx} \left(\frac{h}{2\varepsilon} + \frac{h^2}{8\eta} \right)$$

so daß:

$$u = \frac{dp}{dx} \left(\frac{z^2}{2\eta} - \frac{h^2}{8\eta} - \frac{h}{2\varepsilon} \right) + (u_1 - u_2) \frac{z}{2\frac{\eta}{\varepsilon} + h} + \frac{u_1 + u_2}{2}$$

Bezeichnen wir mit g die Gewichtsmenge Gas, die in der Richtung der x-Achse durch den Querschnitt von der Breite $y_1 - y_2 = b$ zwischen den beiden Flächen fließt, mit R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und mit M das Molekulargewicht des Gases, so ist:

25) $$g \frac{R T}{M p} = b \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} u \, dz = \frac{u_1 + u_2}{2} h b - \frac{dp}{dx} \frac{b h^2}{2} \left(\frac{h}{6\eta} + \frac{1}{\varepsilon} \right)$$

Die äußere Reibung ε ist bei höheren Drucken annähernd, bei sehr niederen Drucken infolge des KNUDSEN-Effektes genau proportional p.

Entnehmen wir den Wert für ε aus Gleichung 2 und integrieren wir die Gleichung 25 für diesen Wert von ε zwischen den Grenzen x_1 und x_2, wenn den Werten x_1 und x_2 die Werte p_1 und p_2 entsprechen, so erhalten wir:

$$26) \qquad x_1 - x_2 = \frac{h^2}{6\eta\,(u_1+u_2)}\,(p_1 - p_2) + \left(\frac{h}{\vartheta\,(u_1+u_2)} + \frac{g\,R\,T\,h}{Mb\,3\eta\,(u_1+u_2)^2}\right) \operatorname{lgnat} \frac{p_1 - g\,\frac{2\,R\,T}{Mb\,(u_1+u_2)h}}{p_2 - g\,\frac{2\,R\,T}{Mb\,(u_1+u_2)h}}$$

Diese Gleichung zeigt, daß im allgemeinen längs der x-Achse ein Druckgefälle vorhanden ist. Soll kein Druckgefälle vorhanden sein, also $p_1 = p_2 = p$ sein, so muß gleichzeitig die spezielle Bedingung erfüllt sein[1]:

$$27) \qquad g = \frac{Mb\,(u_1+u_2)\,h\,p}{2\,R\,T}$$

Ist die zwischen den Platten in der Richtung der x-Achse strömende Gasmenge gleich Null, so besteht dennoch ein Druckgefälle, und zwar ist für $g = 0$, wenn wir $x_1 - x_2 = L$ setzen:

$$28) \qquad L\,(u_1 + u_2) = \frac{h^2}{6\eta}\,(p_1 - p_2) + \frac{h}{\vartheta}\,\lg\,\text{nat}\,\frac{p_1}{p_2}$$

Wir sehen an dieser Gleichung, daß bei großen Drucken das erste Glied überwiegt und bei verschiedenen Absolutwerten von p die Druckdifferenz stets dieselbe, also gleich $p_1 - p_2$ sein muß. Bei sehr kleinen Drucken dagegen verschwindet das erste, die Konstante η der inneren Reibung enthaltende Glied, so daß das zweite, die Konstante ϑ der äußeren Reibung enthaltende Glied übrig bleibt. In diesem zweiten Falle ist bei verschiedenen Absolutwerten von p nicht mehr die Differenz, sondern das Verhältnis der Drucke konstant.

b) Experimentelle Prüfung der allgemeinen Theorie.

Um die durch Gleichung 28 gegebene Gesetzmäßigkeit zu prüfen und gleichzeitig festzustellen, ob es sich hier um sekundäre Druck-

[1] Sind die Begrenzungsebenen einander nicht parallel, sondern ist h an verschiedenen Punkten x verschieden, so scheidet dieser spezielle Fall aus, in welchem das Druckgefälle verschwindet. Ein Druckgefälle ist dann unter allen Umständen vorhanden.

effekte zweiter Ordnung oder um meßbare Größen handelt, stellte ich mir einen Apparat nach Fig. 11 her. A ist ein um seine Achse a drehbarer Kreiszylinder von 9 cm Durchmesser, der von dem Gehäuse B umschlossen ist. A und B sind so genau wie möglich abgedreht, so daß sich A in B eben noch frei bewegen kann. An dem oberen Teil ist von m bis n im Gehäuse B eine Nut eingefräst, so daß hier der Luftraum h zwischen A und B 1 mm beträgt. Bei der Rotation von A im Sinn des Uhrzeigers ist der Druck bei m größer als bei n. Bei m und n sind Schläuche angesetzt, die zu Manometern führen. Bei der Rotation von A sei die Gesamtmenge Luft, die in der Nut von n nach m strömt, gleich Null, wobei wir voraussetzen, daß an den nicht ausgefrästen Stellen der Abstand zwischen A und B und somit auch die sich da bewegende Luftmenge verschwindend klein sei.

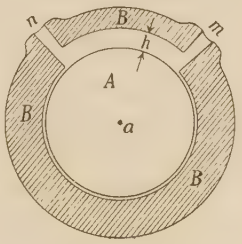

Fig. 11.

Bei dieser Versuchsbedingung ist die Geschwindigkeit der Oberfläche des Gehäuses $u_1 = 0$. Die Geschwindigkeit u_2 der Oberfläche des Zylinders vom Radius r ist bei n Tourenzahlen: $u_2 = n \cdot 2\pi r$. Bei unserem Versuch war $u_2 = 5700$, die von m bis n gemessene Strecke $L = 7$ cm und $h = 0{,}1$ cm. Da für Luft $\eta = 0{,}00018$ ist, so wäre nach Gleichung 28 bei großen Drucken, bei welchen das zweite Glied zu vernachlässigen ist, zu erwarten:

$$p_1 - p_2 = \frac{L u_2 6\eta}{h^2} = 4310 \frac{\text{Dynen}}{\text{qcm}} = 3{,}2 \text{ mm Quecksilbersäule.}$$

Das Experiment gab den Wert $p_1 - p_2 = 3$ mm, was mit dem theoretischen Wert befriedigend übereinstimmt.

Diese Druckdifferenz muß bei verschiedenen Drucken konstant bleiben, weil η konstant ist. Diese Anordnung gestattet uns also auch umgekehrt, wenn das Gehäuse allmählich evakuiert und gleichzeitig die Druckdifferenz direkt an einem U-förmigen Manometer abgelesen wird, die aus der kinetischen Gastheorie abgeleitete Unabhängigkeit der inneren Reibung vom Druck zu demonstrieren. Bei einem derartigen Versuch erwies sich die Druckdifferenz nicht genau konstant, sondern zeigte nach Atmosphärendruck zu eine kleine Zunahme, die indes wohl auf Vergrößerung der Reibung durch turbulente Bewegung zurückzuführen sein wird.

Bei sehr niederen Drucken verschwindet das erste Glied der Gleichung 28 mit dem Koeffizienten η_1, so daß wir erhalten:

$$L(u_1 + u_2) = \frac{h}{\vartheta} \text{ lgnat } \frac{p_1}{p_2}$$

Für Luft von Zimmertemperatur ist $\vartheta = 1{,}61 \cdot 10^{-5}$. Setzen wir die oben angegebenen Werte ein, so ergibt sich für den zu erwartenden Effekt $\frac{p_1}{p_2} = 620$. Gefunden wurde bei Luft $\frac{p_1}{p_2} = 3$; also ein minimaler Effekt gegenüber dem zu erwartenden, recht beträchtlichen Effekt. Der Apparat Fig. 11 entspricht also nur bei großen Drucken den Bedingungen der Theorie, nicht bei kleinen Drucken.

Gehen wir darauf aus, den Apparat so zu konstruieren, daß bei den niederen Drucken $\frac{p_1}{p_2}$ möglichst große und berechenbare Werte annimmt, so muß auch die theoretische Betrachtung bei den niederen Drucken spezialisiert werden.

c) Spezielle Theorie.

Wir denken uns einen unendlich langen, um die Achse aa rotierenden Zylinder A (Fig. 12). Derselbe sei umgeben von einem an beiden Enden geschlossenen, konzentrischen Zylinder B, in wel-

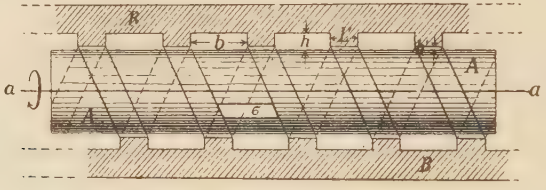

Fig. 12.

chen innen ein Gewindegang von der Höhe $b + L'$ eingeschnitten ist. Der Abstand der Zylinderoberfläche von den tiefen und hohen Stellen des Gewindes ist h und h'.

Wird der Zylinder A in der Pfeilrichtung gedreht, so tritt ebenso wie in Fig. 11 ein Druckgefälle auf derart, daß der Druck nach rechts steigt. Gleichzeitig strömt zwischen den Gewindewulsten und dem Zylinder A infolge des Überdruckes das Gas nach links in den jeweils vorderen Gewindegang zurück. Die Berechnung dieser zurückströmenden Gasmenge wollen wir in der Weise durchführen, als ob die im Abstand h' einander gegenüber befindlichen

Wände sich in Ruhe befänden. Ist die Höhe $b + L'$ des Gewindeganges nicht sehr groß, so führt die Vernachlässigung nicht zu merklichen Fehlern. Die zurücktretende Gasmenge finden wir aus Gleichung 26, wenn wir $u_1 = u_2 = 0$ setzen. Man erhält, wie man erkennt, wenn man den lgnat in eine Reihe entwickelt, die Gleichung:

$$g\,\frac{RT(x_1 - x_2)}{Mb} = -\frac{h^2}{2\vartheta}(p_1 - p_2) - \frac{h^3}{24 \cdot \eta}(p_1^2 - p_2^2)$$

Das negative Zeichen zeigt, daß das Gas nach links strömt. Dem Sinn der in Fig. 12 eingezeichneten Buchstaben entsprechend, haben wir in dieser Gleichung die Buchstaben $(x_1 - x_2)$ durch L', und h durch h' zu ersetzen. Bezeichnen wir ferner die Länge des Gewindewulstes mit x, so haben wir b durch x zu ersetzen. Berücksichtigen wir schließlich, daß bei den sehr kleinen Drucken das zweite Glied rechts verschwindend klein wird, so erhalten wir für die zwischen dem Gewinde von der Länge dx und dem Zylinder durchfließende Gasmenge dg die Gleichung:

29) $$dg = -\frac{Mh'^2}{RT2\vartheta L'}(p_1 - p_2)dx$$

Betrachten wir das Raumelement σ in Fig. 12, so fließt von rechts in dasselbe die durch Gleichung 29 gegebene Gasmenge. Nach derselben Gleichung ist die nach links austretende Menge zu berechnen. Setzen wir dabei voraus, daß die Verhältnisse stationär geworden sind, daß also die durch eine Ebene senkrecht zu aa insgesamt geförderte Gasmenge gleich Null ist, so ist hier das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ der Drucke auf beiden Seiten der Gewindewulst konstant, so daß:

30) $$\frac{p_1}{p_2} = k$$

Bezeichnen wir den in der Gewindenut bei σ herrschenden Druck mit p, so erhalten wir nach Gleichung 29 für die nach rechts aus σ austretende Gasmenge:

$$dg_1 = -\frac{Mh'^2}{RT2\vartheta L'}(k - 1)p\,dx$$

und für die nach σ von links eintretende Gasmenge:

$$dg_2 = -\frac{Mh'^2}{RT2\vartheta L'}(k - 1)\frac{p}{k}dx$$

Die gesamte in σ eintretende Gasmenge ist:

$$dg_2 - dg_1 = \frac{Mh'^2}{RT2\vartheta L'}(k - 1)\left(1 - \frac{1}{k}\right)p\,dx$$

Um diesen Betrag wird g für jede Länge dx des Gewindes größer. Ist das Gewinde in dem Zylinder B unendlich lang, so ist:

31) $$g = \frac{M h'^2}{R T 2 \vartheta L'} (k-1)\left(1 - \frac{1}{k}\right) \cdot \int^x p\, dx$$

Diesen Wert setzen wir für g in Gleichung 25 ein. Ferner beachten wir, daß bei den niederen Drucken in Gleichung 25 das Glied $\frac{1}{\varepsilon}$ sehr groß wird im Vergleich zu $\frac{h}{\ldots}$, somit letzteres vernachlässigt werden kann. Schließlich führen wir unter Berücksichtigung der Gleichung 2 zur Abkürzung ein:

$$\alpha = \frac{h'^2}{2\vartheta L'} (k-1)\left(1 - \frac{1}{k}\right)$$

$$\beta = \frac{a_1 + a_2}{2} h\, b$$

$$\gamma = \frac{b\, h^2}{2\vartheta}$$

Dann erhalten wir:

32) $$\alpha \int^x p\, dx - \beta p + \gamma \frac{dp}{dx} = 0$$

Die Lösung ist:

33) $$p = p_0 \cdot e^{n x}$$

wenn für $x = 0$ auch $p = p_0$ ist. Setzen wir diesen Wert in Gleichung 32 ein, so erhalten wir:

34) $$\alpha - \beta n + \gamma n^2 = 0$$

Es ist:

$$p_1 = p_0 \cdot e^{n x_1}$$

und

$$p_2 = p_0 \cdot e^{n x_2}$$

wenn $x_1 - x_2 = L$ die Länge eines Umganges des Gewindes ist. Daraus folgt:

$$n = \frac{\operatorname{lgnat} \frac{p_1}{p_2}}{L}$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung 34 ein, so folgt:

$$\alpha L^2 - \beta L \operatorname{lgnat} \frac{p_1}{p_2} + \gamma \operatorname{lgnat}^2 \frac{p_1}{p_2} = 0$$

Setzen wir für $\alpha\,\beta\,\gamma$ wieder die obigen Werte, führen wir Briggsche Logarithmen ein und berücksichtigen wir Gleichung 30, so erhalten wir zur Bestimmung von k die Gleichung:

35)

$$\log^2 k - \frac{u_1 + u_2}{2}\,\frac{2\vartheta L}{2{,}303 \cdot h}\cdot \log k + \frac{h'^2 L^2}{h^2 b L' \cdot 2{,}303^2}\,(k-1)\left(1-\frac{1}{k}\right) = 0$$

d) Experimentelle Prüfung der speziellen Theorie.

Zunächst stellte ich mir einen Apparat her, bei dem wie in Fig. 12 ein glatter Zylinder A um eine Welle aa in dem evakuierten Gehäuse B rotiert. Das Gewinde war von der Mitte aus symmetrisch als Rechts- und Linksgewinde nach den Enden zugeführt, so daß in der Mitte der niederste Druck herrschte. Bei einem solchen Apparat erhielt ich $k = 10$, so daß also die beiden vorhandenen Gewindegänge den Druck auf den hundertsten Teil herabsetzten. Dieser Versuch zeigte, daß die im Vakuum auftretenden Druckerniedrigungen tatsächlich erhebliche Werte annehmen können. Bei den Versuchen, die Wirkung durch Vergrößerung der Zahl der Gewindegänge zu erhöhen, stellte sich heraus, daß durch die notwendige größere Länge des Zylinders bald eine Grenze gesetzt war, indem bei großen Zylinderlängen sich starke Eigenschwingungen bei den hohen Tourenzahlen ausbildeten.

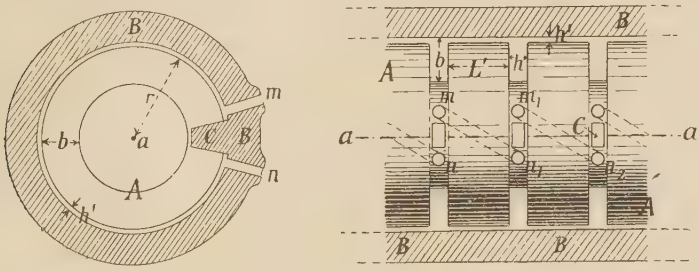

Fig. 13.

Überlegen wir uns, daß bei Fig. 12 nur die Reibung an der Mantelfläche verwendet ist, so muß eine Verstärkung der Wirkung bei Einhaltung der äußeren Dimensionen sich erreichen lassen, wenn wir die Ausdehnung des Zylinders auch in radialer Richtung zur Gasreibung verwenden. In welcher Weise sich dies ausführen läßt, zeigen die beiden Figuren 13.

In den um die Achse a im Gehäuse B rotierenden Zylinder A sind Nuten von der Tiefe b eingeschnitten. In die Nut greift die

am Gehäuse B befestigte Lamelle C ein. Dreht sich A im Sinn des Uhrzeigers, so ist der Druck bei m größer als bei n. Um die Druckwirkung zu steigern, sind die Öffnungen der nebeneinander befindlichen Lamellen derart geschaltet, daß die Öffnungen m mit n_1, m_1 mit n_2 etc. verbunden sind. Die Bezeichnungen für die Abstände von Zylinder und Gehäuse etc. sind in Fig. 13 so benannt, daß Gleichung 35 ohne weiteres anwendbar ist. Wir nehmen dabei an, daß der Abstand zwischen C und A von der gleichen Größenordnung wie h' ist, so daß die zwischen C und A durchströmende Gasmenge wegen des kleinen Strömungsquerschnittes entweder ganz vernachlässigt oder besser dadurch berücksichtigt wird, daß h' etwas größer in die Rechnung eingesetzt wird. Die Anordnung Fig. 13 bietet ferner noch den Vorteil, daß die Wirkung verstärkt wird, indem u_1 nicht mehr gleich Null, sondern $u_1 = u_2$ ist.

Die ersten Versuche mit dieser Anordnung ließen eine ganz andere Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit des Druckes von der Tourenzahl erkennen, als wie nach Gleichung 35 zu erwarten ist. Auch war der beobachtete Effekt bedeutend niedriger. Es stellte sich schließlich heraus, daß die Kanäle, welche m mit n_1, m_1 mit n_2 etc. verbinden, zu eng waren, so daß sie der im stationären Zustand, aus Gleichung 31 sich ergebenden Gasmenge g beim Durchströmen einen so großen Widerstand boten, daß der infolgedessen auftretende Druckabfall von der gleichen Größenordnung war wie der Druckanstieg in der Nut. Diese Verbindungskanäle wurden im folgenden so weit gemacht, als es die verfügbaren Dimensionen gestatteten.

Ebenso wie bei dem Apparat nach Fig. 12 war auch bei dem neuen Apparat nach Fig. 13 die Verbindung der Nuten so getroffen, daß der Druck in der Mitte des Gehäuses am kleinsten war und nach beiden Seiten symmetrisch anstieg. Ein abgekürztes Kompressions-Vakuumeter, wie in Kapitel 1b beschrieben ist, das einen Meßbereich bis *0,00001* mm hatte, war an die Nuten in der Mitte des Zylinders angeschlossen und gab den in Tabelle X mit p_2 bezeichneten Druck. Ein kleineres, bis *0,0001* mm reichendes Instrument gleicher Art war an die dritte Nut, von der genannten mittleren aus gerechnet, angeschlossen. Der abgelesene Druck ist p_1.

Bezeichnen wir nach Gleichung 30 das Druckverhältnis am Anfang und Ende jeder Nut mit k, so ist das Druckverhältnis zwischen den drei Nuten $\frac{p_1}{p_2} = k^3$.

Die Gesamtzahl der Nuten bei diesem Apparat war *12*. Die vier äußersten hatten die Abmessungen $h = 0{,}15$ cm und $b = 1{,}4$ cm. Die übrigen Nuten, also auch die für unsere Rechnung in Betracht kommenden, hatten folgende Abmessungen in Zentimeter: $b = 2{,}5$; $h = 0{,}6$; $L' = 0{,}3$. Ist n die Tourenzahl und r der Radius des Zylinders, so ist $u = n \cdot 2\pi \left(r - \frac{b}{2}\right)$. Somit ist für $r = 5$ cm: $u = 23\, n$. Der mittlere Weg L, auf dem der Druckanstieg erfolgt, ist um den Abstand der Ein- und Austrittsöffnungen m und n für das Gas kleiner als der mittlere Umfang, also $L = 2\pi \left(r - \frac{b}{2}\right) - 2 = 21$ cm. Die Größe h' ergab sich durch Ausmessen mit dem Kaliber zu ungefähr $0{,}01$ cm. Wir müssen h' etwas größer in die Rechnung einführen, aus zwei Gründen: erstens, um zu berücksichtigen, daß die Länge L für die Saugnut und für die das Zurückfließen der Luft hindernde Wulst größer ist als 21 cm, und zweitens, um die zwischen Lamelle C und Zylinder A durchfließende Gasmenge zu berücksichtigen. Wir setzen $h' = 0{,}0123$ cm. Für Luft von Zimmertemperatur ist $\vartheta = 1{,}61 \cdot 10^{-5}$. Setzen wir diese Werte in Gleichung 35 ein, so erhalten wir zur Bestimmung von k die Gleichung:

$$36) \qquad \log^2 k - 0{,}01127 \cdot n \cdot \log k + 0{,}0464\,(k-1)\left(1 - \frac{1}{k}\right) = 0$$

Nach dieser Formel sind die in Tabelle X in der fünften Reihe gegebenen Werte berechnet. In der ersten Reihe stehen die Umdrehungen n des Zylinders per Sekunde, in der zweiten und dritten die abgelesenen Drucke p_1 und p_2 in Millimeter-Quecksilbersäule, und in der vierten Reihe steht der aus diesen Beobachtungen sich ergebende Wert $k = \sqrt[3]{\frac{p_1}{p_2}}$.

Die Tabelle X zeigt, daß bei den niederen Tourenzahlen bis zu *104* Touren pro Sekunde die in der fünften Reihe nach der Formel 36 berechneten Werte von k mit den beobachteten Werten der vierten Reihe befriedigend übereinstimmen. Die Werte, welche oberhalb *126* Touren pro Sekunde beobachtet sind, weichen systematisch von den berechneten Werten ab. Die Ursache liegt vor allem darin, daß bei den hohen Tourenzahlen die im stationären Zustand mitströmende Menge g so groß wird, daß der Druckabfall in den Verbindungskanälen wesentlich in Betracht kommt.

Tabelle X.

1	2	3	4	5
n	p_1	p_2	k (beob.)	k (ber.)
78	0,048	0,0004	4,9	4,8
81	0,036	0,00025	5,2	5,0
87	0,042	0,00025	5,5	5,6
88	0,038	0,00023	5,5	5,7
96	0,03	0,0001	6,7	6,5
103	0,023	0,00007	6,9	7,3
104	0,024	0,00006	7,4	7,5
126	0,02	0,00003	8,7	10,6
134	0,019	0,00002	9,8	12,0
142	0,054	0,00005	10,3	13,4
166	0,045	0,00003	11,4	18,4
182	0,038	0,00002	12,4	22,4

Wollte man alle Faktoren berücksichtigen, durch welche eine Vorrichtung nach Fig. 13 komplizierter ist als wie nach Fig. 12, so müßte man den Druckabfall in den Verbindungskanälen, den Abstand zwischen der Lamelle C und dem Zylinder A und die übrigen Komplikationen in Rechnung ziehen. Die Lösung würde dadurch sehr kompliziert.

Jedenfalls zeigen die Versuche nach Tabelle X im Einklang mit der Theorie, daß die durch die äußere Reibung verursachten Druckeffekte nicht verschwindend kleiner Größenordnung sind, sondern ganz erhebliche Werte annehmen. Vergleicht man den Druck p_2 mit dem im Gehäuse bei diesen Versuchen herrschenden Vorvakuum, so zeigt sich, daß infolge der äußeren Reibung der Druck auf den 10^{-5}ten Teil herabgesetzt worden ist.

Es ist der Theorie nach zu erwarten, daß durch diese Apparatur ebenso wie bei Gasen auch bei Dämpfen der Druck erheblich herabgesetzt wird. Um dies wenigstens qualitativ festzustellen, kittete ich auf die Zuleitung zu den mittleren Nuten eine Müller-Ursche Röntgenröhre auf. War das Vorvakuum im Gehäuse B ca. 2 mm, so gingen durch die Röhre die Entladungen eines 20-cm-Induktoriums nicht mehr hindurch, ein Zeichen, daß auch der Druck der Wasserdämpfe sehr niedrig war. Mit Quecksilberluftpumpen lassen sich diese niederen Totaldrucke nicht direkt, sondern nur indirekt durch gleichzeitige Anwendung besonderer Trockenmittel, wie Phosphorpentoxyd, erzeugen.

Die mechanischen Vorrichtungen, mit denen der Gasdruck erniedrigt werden kann, sind die bekannten Luftpumpen. Alle bisher bekannten Systeme von Vakuumpumpen: die Kolben-, Rotations-, Kapsel-, Wasserstrahl-, Öl- und Quecksilber-Luftpumpen beruhen bekanntlich ausnahmslos auf dem Otto von Guerickeschen Prinzip. Nach diesem Prinzip wird durch einen Kolben, der aus einem festen Material von bestimmter Form oder durch eine Flüssigkeit gebildet sein kann, eine gewisse Gasmenge abgegrenzt, von dem Rezipienten abgeschlossen und durch die Kolbenbewegung dem Vorvakuum oder der Atmosphäre zugeführt. Ein möglichst vollkommener Abschluß des Rezipienten ist prinzipiell notwendig, weil andernfalls sich die Drucke nach jedem Kolbenhub wieder ausgleichen würden und ein Vakuum nicht zu stande kommen könnte.

Im Gegensatz hierzu ist bei unseren Versuchen kein Kolben vorhanden und der Rezipient ist mit dem Vorvakuum durch die Nuten des Gehäuses oder Zylinders dauernd verbunden und in keinem Moment auch nur teilweise abgesperrt. Trotz dieser dauernden Verbindung wurden ähnliche Effekte wie bei den bekannten Luftpumpen erzeugt.

Man erkennt aus diesen Untersuchungen über die äußere Reibung der Gase zwischen bewegten Flächen, daß die Anwendung des Otto von Guerickeschen Prinzipes nicht eine notwendige Bedingung ist zur mechanischen Erzeugung sehr niederer Drucke.

Die hier vorliegende Untersuchung habe ich zum größten Teil im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. F. Himstedt, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und das Interesse, das er für meine Arbeiten gezeigt hat, an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich nicht verfehlen, dem Geschäftsleiter der Firma E. Leybolds Nachf. in Cöln, Herrn Alfred Schmidt, für die in liebenswürdiger Weise zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellten Mittel meinen verbindlichen Dank zu sagen.